

Über Molybdänblau und Schwefelmolybdänblau

Rüdiger Toussaint

Vorliegende Arbeit wurde am Institut für Pharmazie
und Lebensmittelchemie der Universität München unter
Leitung seines Direktors, Herrn Professor Dr. Hugo
SABIAN, in der Zeit von 1956 bis 1958 angefertigt.

Über Molybdänblau und Schwefelmolybdänblau
=====

brechte Fortschritt und die Weiterführung dieser Unter-
suchungen; klare und zielbewusste Anleitung lehrte
mich, die Experimentelle der großen Probleme werden zu
lassen. Auch die Arbeit am Institut für Pharmazie, Herrn
Dr. Karl SCHREIBER, der mich bei der Arbeit über die
ge und Verbindungen der Molybdänblau.

Bei dieser
bet, Herrn Professor Dr. H. SABIAN, Direktor
des Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie,
welchen ich für die Überlassung der Arbeitsstelle
gen seiend dankbar bin.

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt

von

Rüdiger TOUSSAINT

aus

Königsberg/Ostpr.



Über die Bedeutung der ...

... ..

...

... ..

...

... ..

...

... ..

... ..

... ..

...

... ..

...

Berichterstatter: Professor Dr. Eugen BAMANN

Tag der mündlichen Prüfung: 30.7. 1958

... ..

...

... ..

...

Vorliegende Arbeit wurde am Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München unter Leitung seines Direktors, Herrn Professor Dr. Eugen BAMANN, in der Zeit von 1956 bis 1958 angefertigt.

Meinem hochverehrten akademischen Lehrer schulde ich herzlichen Dank für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen und die Unterstützung dieser Untersuchungen; klare und zielbewusste Anleitung lehrte mich, die Experimente zur grossen Freude werden zu lassen. Auch möchte ich es nicht versäumen, Herrn Dr. Karl SCHRIEVER für seine entscheidenden Ratschläge und Bemühungen herzlich zu danken.

Bei dieser Gelegenheit sei es mir ferner gestattet, Herrn Professor Dr. Ludwig HÖRHAMMER, Direktor des Instituts für Pharmazeutische Arzneimittellehre, meinen ergebensten Dank für die wertvollen Anregungen seines akademischen Unterrichts auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Kapitel A:</u>	
Zur Vielzahl der Molybdänblau-Verbindungen und deren Beziehung zueinander	1
<u>Kapitel B:</u>	
Über Molybdänblau	5
<u>Kapitel C:</u>	
Existenz und Entstehungsbedingungen des Schwefelmolybdänblau	11
<u>Kapitel D:</u>	
Bildungsweise und Eigenschaften des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau"	16
<u>Kapitel E:</u>	
Beschreibung der Versuche	21
I. Einfluss der Art des Reduktionsmittels, der Temperatur sowie der Konzentration an Schwefelsäure und an Molybdat auf die Bildung blaufarbter Molybdän-Verbindungen	21
II. Einfluss der Art des Reduktionsmittels, der Temperatur sowie der Konzentration an Schwefelsäure und an Molybdat auf die Natur blaufarbter Molybdän-Verbindungen	36
III. Bildungsbereich des Schwefelmolybdänblau bei der Reduktion schwefelsaurer Molybdat-Lösungen niedriger Konzentration an Schwefelsäure und an Molybdat	39
IV. Abhängigkeit der Entstehung des Schwefelmolybdänblau vom Konzentrations-Verhältnis Schwefelsäure zu Molybdat bei der Hydrolyse und nachfolgendem Erhitzen des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau"	41
V. Umwandlung des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau" in das Schwefelmolybdänblau unter dem Einfluss von Alkohol	43

VI.	Darstellung des Schwefelmolybdänblau durch Reduktion einer Schwefelsäuren, gesättigten Molybdät-Lösung	43
VII.	Umwandlung des Schwefelmolybdänblau in das "DENIGESSche instabile Molybdänblau"	45
VIII.	Zusammensetzung des Schwefelmolybdänblau	45
IX.	Ausschluss der Existenz anderer Reduktionsstufen beim Schwefelmolybdänblau	48
X.	Abhängigkeit des Existenzbereiches des ätherunlöslichen "DENIGESSchen instabilen Molybdänblau" von der Menge des Reduktionsmittels	50
XI.	Abhängigkeit des Existenzbereiches des ätherunlöslichen "DENIGESSchen instabilen Molybdänblau" von der Molybdän(VI)-oxyd-Konzentration	51
XII.	Einfluss der Temperatur auf die Beständigkeit des "DENIGESSchen instabilen Molybdänblau"	53
XIII.	Absorptionsspektrum des "DENIGESSchen instabilen Molybdänblau"	54
XIV.	Zusammenfassung	56
	Literaturverzeichnis	58

Kapitel A

=====

Zur Vielzahl der Molybdänblau-Verbindungen und deren Beziehung zueinander

Ch.F.BUCHHOLZ ⁶⁾ erhielt im Jahre 1805 als erster Molybdänblau durch Reaktion von Molybdän(VI)-oxyd mit metallischem Molybdän bzw. Molybdän(IV)-oxyd. Molybdänblau wurde in der Folgezeit von vielen Autoren dargestellt. Die von den einzelnen Bearbeitern aufgestellten Formeln unterschieden sich oft beträchtlich. Da zunächst noch die Anschauung vorherrschte, dass es nur ein Molybdänblau gäbe, konnte man sich über die dafür gültige Formel nicht einig werden.

Noch im Jahre 1927 spricht G.DENIGÈS ⁷⁾ von der Existenz eines einzigen "stabilen Molybdänblau", das die Formel $4\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_2$ besitzen soll und welches durch Äther ausgeflockt werde.

Nach Ansicht dieses Autors gibt es ferner ein "ätherunlösliches instabiles Molybdänblau", welches durch Reduktion saurer Molybdat-Lösungen bei einer Schwefelsäure-Konzentration zwischen 25 und 75 Vol.% entstehe und das nur innerhalb dieses Säurebereiches beständig sei. Schliesslich existiere noch ein ätherlösliches Phosphormolybdänblau der Formel $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot (\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Es ist unverständlich, dass G.DENIGÈS an die Existenz eines (stabilen) Molybdänblau glaubt, da doch bereits bis zum Beginn der Jahrhundertwende sehr viele Molybdänblau-Verbindungen beschrieben worden sind.

T a b e l l e 1

Übersicht über die bis zum Jahre 1905 aufgefundenen Molybdänblau-Verbindungen

Zusammensetzung: MoO_x , wobei x grösser als 2,5^x und kleiner als 3,0 ist

Formel	x	Autor
$\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,5	C. RAMMELSBURG (18)
$\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2,66	W. MUTHMANN (17)
$\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,66	G. MARCHETTI (16)
$\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,75	G. BAILHACHE (3)
$\text{Mo}_5\text{O}_{14} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2,8	J. J. BERZELIUS (5)
$\text{Mo}_5\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,8	M. GUICHARD (11)
$\text{Mo}_{20}\text{O}_{57} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	2,85	G. BAILHACHE (3)
$\text{Mo}_7\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2,86	A. JUNIUS (13)
$\text{Mo}_{20}\text{O}_{59} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	2,95	P. KLASON (14)
$\text{Mo}_{26}\text{O}_{77} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2,96	P. KLASON (14)

Wenn auch nicht damit zu rechnen ist, dass alle angegebenen Formeln den Tatsachen entsprechen, so ist doch die Existenz mehrerer stabiler Molybdänblau-Verbindungen gesichert. In den letzten Jahren haben O. GLEMSER und G. LUTZ ⁹⁾ eine grosse Anzahl von einfachen Molybdänblau-Verbindungen dargestellt und damit erneut die DENIGÈSschen Angaben über das stabile Molybdänblau widerlegt.

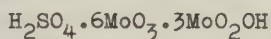
Die Aussagen von G. DENIGÈS ⁷⁾ über Bildungs- und Zerfallsbereich des "ätherunlöslichen instabilen Molybdänblau" sind nicht exakt genug. Wie unsere Ergebnisse zeigen, werden die Bildungsgrenzen durch gewisse Faktoren sehr stark verschoben.

Aber auch die Angaben G. DENIGÈS' über das Phosphormolybdänblau entsprechen nicht mehr den heutigen Erkenntnissen. Es gibt nämlich 2 verschiedene Phosphormolybdänblau-Komplexe, die sich auf Grund ihres Reduktionsgrades ⁴⁾ unterscheiden. Den beiden Phosphormolybdänblau-Komplexen kommt dabei folgende Formel zu:

Phosphormolybdänblau I: $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5$

Phosphormolybdänblau II: $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 2\text{Mo}_2\text{O}_5$

Neben den bisher schon bekannten ätherlöslichen Molybdänblau-Komplexen, die als Heteroatome z.B. Phosphor, Silicium, Arsen, Germanium und Bor enthalten, können wir ein ätherlösliches Molybdänblau, das Schwefel enthält, darstellen. Dieses Schwefelmolybdänblau besitzt die Formel:



Wie wir ferner in der vorliegenden Arbeit zeigen, ist der Entstehungsbereich der verschiedenen einfachen Molybdänblau-Verbindungen, des DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau und des Schwefelmolybdänblau nicht streng voneinander zu trennen, sondern es gibt laufende Übergänge zwischen den einzelnen Molybdänblau-Verbindungstypen.

Aus dem Überblick (s. Abb. 1) wird ersichtlich, dass es uns gelingt, diese verschiedenen Verbindungen ineinander überzuführen.

Eine Aufgliederung der verschiedenen Molybdänblau-Arten ist wegen der Vielzahl der - in ihrer Zusammensetzung mehrfach noch unbekannten - Verbindungstypen einstweilen noch recht schwierig. Unser Vorschlag geht dahin, zwischen dem einfachen Molybdänblau (in diese Gruppe gehören die Verbindungen, die nur aus den Elementen Molybdän, Sauerstoff und Wasserstoff bestehen) und den Molybdänblau-Komplexen (welche ausser den Bestandteilen des einfachen Molybdänblau ein weiteres Element oder noch mehrere enthalten) zu unterscheiden.

Die einfachen Molybdänblau-Verbindungen werden von O. GLEMSER und G. LUTZ ⁹⁾ in oxydische Blauverbindungen und in Blauoxyhydrate, letztere weiter in röntgenamorphe und in kristalline Verbindungen unterteilt.

Zu den Molybdänblau-Komplexen gehören vor allem Verbindungen, die Phosphor, Silicium oder andere Elemente als Zentralatom besitzen (Phosphormolybdänblau, Siliciummolybdänblau u.a.), ferner aber auch deren Komplex-Verbindungen mit Alkohol, Äther, Essigsäure u.a.

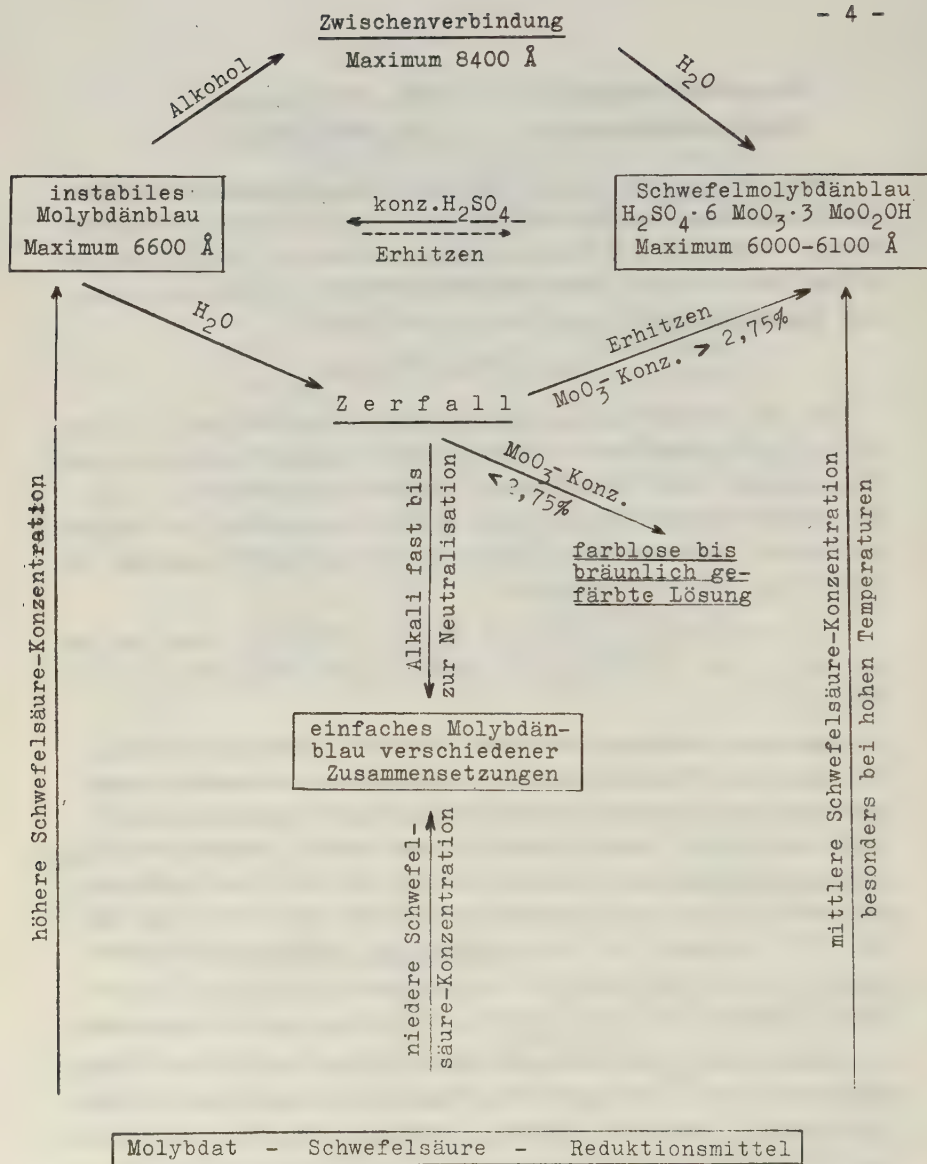


Abbildung 1:

Überblick über die Molybdänblau-Verbindungstypen, die sich durch Reduktion einer schwefelsauren Molybdatlösung ergeben können, sowie deren Umwandlungsmöglichkeiten ineinander

Man sollte unmissverständliche Benennungen anwenden und Ausdrücke wie "Molybdänblau-Phosphat, Molybdänblau-Sulfat" vermeiden, da hier keine Molybdänblau-Salze mit den dafür typischen Ionenreaktionen, sondern echte Komplexe vorliegen. Die Bezeichnung des Phosphormolybdänblau mit "Molybdänblau" ist irreführend und hat schon zu vielen Missverständnissen Anlass gegeben.

K a p i t e l B

=====

Über Molybdänblau

Bisher wurde noch nicht der Versuch unternommen, den Zusammenhang aller Faktoren zu berücksichtigen, die einen Einfluss auf die Molybdänblau-Bildung ausüben. Gerade für die photometrische (bzw. kolorimetrische) Phosphat-, Arsenat- und Silikatbestimmung durch Reduktion der entsprechenden Heteropolymolybdänsäuren ist die Kenntnis und die Möglichkeit der Vermeidung einer Molybdänblau-Bildung unbedingt notwendig. Die Nichtkenntnis dieser Erscheinungen brachte in vielen der bisherigen Vorschriften zur Phosphorsäurebestimmung mehr oder weniger grosse Fehlerquellen. Es gilt grundsätzlich, dass die photometrische Messung des Phosphor-, Arsen- oder Siliciummolybdänblau nur dort zum Erfolg führt, wo sich kein Molybdänblau bildet.

Unsere Untersuchungen zeigen, dass der Bildungsbereich des Molybdänblau vom Verhältnis der Konzentrationen an Molybdat und an Säure (s.Abb.2) abhängt, dass ferner die Temperatur (s.Abb.3) und das Reduktionsmittel (s.Abb.4) eine grosse Rolle spielen.

Der Einfluss der Molybdat- und der Säurekonzentration macht sich so bemerkbar, dass grundsätzlich die Menge des gebildeten Molybdänblau mit der Erhöhung der Molybdat-Konzentration zunimmt, und zwar solange die Wasserstoff-Ionen-Konzentration

zur Bildung von Polymolybdat-Ionen ausreicht. Bei geringer Säure- und hoher Molybdat-Konzentration wird der pH-Wert in den Bereich niederer Wasserstoff-Ionen-Konzentration verschoben (puffernde Wirkung von Alkalimolybdat), wodurch das Gleichgewicht der verschiedenen Molybdat-Ionen zugunsten des nicht zum Molybdänblau reduzierbaren Monomolybdates verschoben wird: es resultieren geringere Farbwerte.

Bei niederen Molybdat- und höheren Säure-Konzentrationen wird die Bildung von Molybdänblau auch erschwert. Grund hierfür ist die Desaggregation der Polymolybdat-Ionen unter Bildung von - ebenfalls nicht zu Molybdänblau reduzierbaren - Molybdänylkationen bei hohen Aziditäten. Der Bildungsbereich des Molybdänblau weist weitgehende Parallelitäten mit der von G.JANDER und K.F.JAHR ¹²⁾ beobachteten Aggregation und Desaggregation der Molybdänsäuren auf (s.Abb.2, S.7).

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur (s.Abb.3, S.8) ermöglicht - bei gleichbleibender Schwefelsäure-Konzentration - die Molybdänblaubildung bei niederen Molybdat-Konzentrationen. Die bei einer Reaktionstemperatur von 95°C besonders begünstigte Blaubildung beruht auf der Entstehung von Schwefelmolybdänblau (s.Kapitel C, s.S.11).

Der Vergleich der Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel (s.Abb.4, S.9) zeigt, dass die Menge des gebildeten Molybdänblau durch Anwendung stärker (schwächer) reduzierender Verbindungen erhöht (vermindert) und dass weiterhin die Bildung des Molybdänblau in den Bereich niederer (höherer) Molybdat-Konzentrationen verschoben wird.

Die Menge des zugesetzten Reduktionsmittels (s.Abb.5, S.10) übt weiterhin einen Einfluss auf den Bildungsbereich des Molybdänblau aus, der allerdings nicht so gross ist wie der der vorher erwähnten Faktoren: man erhält - wie bei der Abhängigkeit von der Natur des Reduktionsmittels - mit zunehmender Reduktionsmittelmenge eine Vermehrung des Molybdänblau und eine Verschiebung in den Bereich niederer Molybdat-Konzentration. Bei der Variation der Reduktionsmittelmenge muss die Azidität unverändert bleiben, weil mit Aziditätsänderungen ebenfalls die Molybdänblau-Bildung beeinflusst wird.

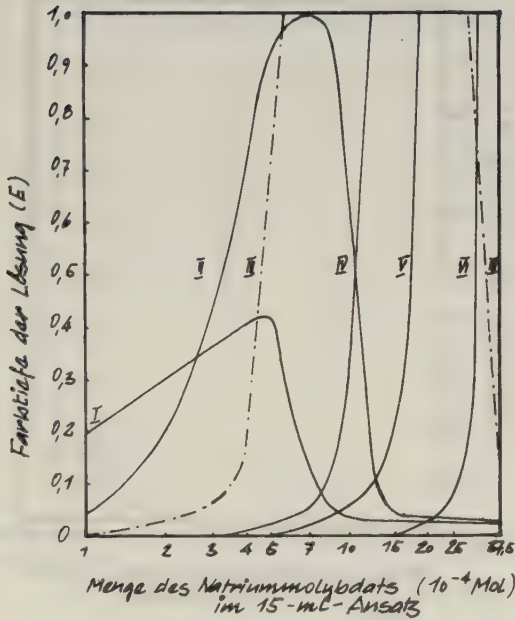


Abbildung 2:

Einfluss des Verhältnisses der Konzentration der Schwefelsäure und des Molybdat auf die Bildung von Molybdänblau

Kurve I:	5/10 000 Mol Schwefelsäure	+
Kurve II:	10/10 000 "	" "
Kurve III:	25/10 000 "	" "
Kurve IV:	50/10 000 "	" "
Kurve V:	75/10 000 "	" "
Kurve VI:	125/10 000 "	" "

⁺) Nähere Versuchsbedingungen siehe Kapitel E, Seite 21 und 25

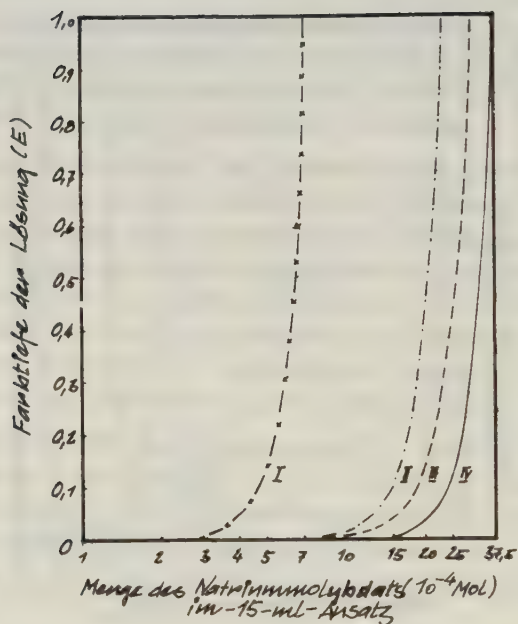


Abbildung 3:

Einfluss der Temperatur auf die
Bildung von Molybdänblau

Kurve I:	Reaktionstemperatur	95°C ⁺)
Kurve II:	"	50°C
Kurve III:	"	37°C
Kurve IV:	"	24°C

⁺) Nähere Versuchsbedingungen siehe Kapitel E, Seite 21.
Genaue Zusammensetzung des Reduktionsmittels siehe
Kapitel E, Seite 25. Azidität: 75/10 000 Mol Schwefelsäure.

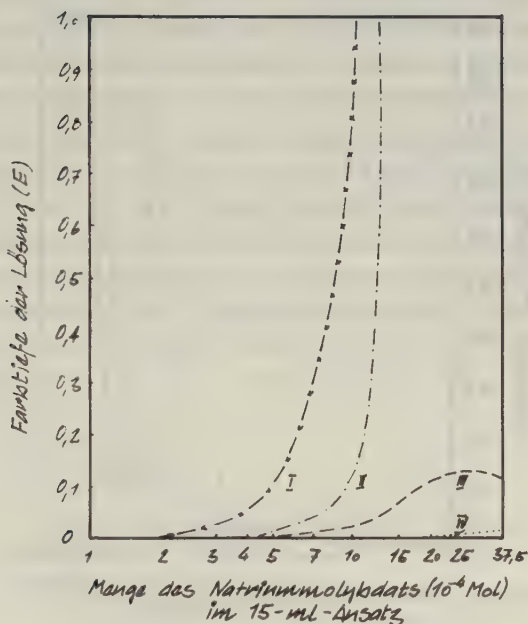


Abbildung 4:

Einfluss des Reduktionsmittels auf
die Bildung von Molybdänblau

Kurve I: Zinn (II)-chlorid
(0,1%ige wässrige Lösung) ^{*)}

Kurve II: Ascorbinsäure
(1%ige wässrige Lösung)

Kurve III: p-Amino-phenol
(1%ige wässrige Lösung)

Kurve IV: Natriumpyrosulfit
(10%ige wässrige Lösung)

^{*)} Es wird jeweils 1 ml der Reduktionsmittel-Lösung verwendet. Genaue Zusammensetzung der Reduktionsmittel siehe Kapitel E, Seite 22, Azidität 50/10 000 Mol Schwefelsäure; Reaktionstemperatur 37°C, Reaktionszeit 10 Minuten, Reaktionsvolumen 15 ml.

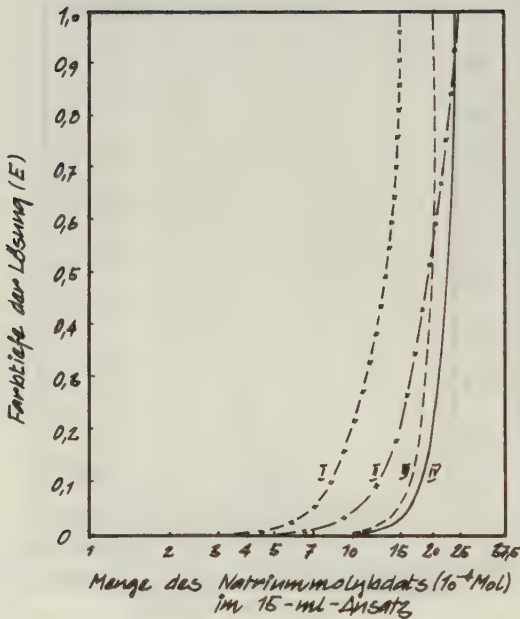


Abbildung 5:

Einfluss der Menge verschiedener Reduktionsmittel auf die Bildung des Molybdänblau

- Kurve I: Zinn(II)-chlorid; 1 ml einer 0,1%igen wässrigen Lösung ⁺)
Kurve II: Zinn(II)-chlorid; 1 ml einer 0,025%igen wässrigen Lösung
Kurve III: Ascorbinsäure: 1 ml einer 2%igen wässrigen Lösung
Kurve IV: Ascorbinsäure: 1 ml einer 0,5%igen wässrigen Lösung

⁺) Nähere Versuchsbedingungen siehe unter Kapitel E, Seite 21.
Azidität: 75/10 000 Mol Schwefelsäure; Reaktionstemperatur: 37°C.

Bei der Reduktion schwefelsaurer Molybdat-Lösungen entsteht nicht etwa nur ein Molybdänblau, sondern es werden sehr viele, verschiedene, blaugefärbte Verbindungen gebildet, deren Entstehungsbereiche sich sehr oft überschneiden. Welche Verbindung dabei entsteht, hängt zum einen vom Konzentrationsverhältnis von Molybdat zur Säure, zum anderen ebenfalls von der angewandten Temperatur und dem Reduktionsmittel ab.

So können wir eine violettstichige Molybdänblau-Verbindung herstellen (5°C), die z.B. nicht in Äther und nicht einmal in Butanol ⁴⁾ löslich ist. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur (50°C) - unter sonst gleichen Bedingungen - entsteht ein in Butanol lösliches, in Äther unlösliches Molybdänblau. Bei noch höherer Temperatur (95°C) erhalten wir eine blau gefärbte Verbindung, die sich nunmehr nicht nur in Butanol, sondern auch in Äther löst.

K a p i t e l C

=====

Existenz und Entstehungsbedingungen des Schwefelmolybdänblau

Während die Ätherlöslichkeit reduzierter Stufen der Heteropolysäuren, beispielsweise der Dodekamolybdato-phosphorsäure, schon länger bekannt ist, herrscht bisher die allgemein akzeptierte Meinung ^{8,10)}, dass die bei der Reduktion von Molybdat in saurer, z.B. schwefelsaurer, Lösung entstehenden gefärbten Verbindungen in Äther unlöslich seien, unter Umständen durch Äther sogar ausgeflockt würden.

⁴⁾ Der z.B. von S.L.MALOWAN ¹⁵⁾ gemachten Aussage, dass alle Molybdänblau-Verbindungen in Butanol löslich seien, ist bisher nicht widersprochen worden.

Diese Annahme bedarf einer grundlegenden Korrektur. Bei bestimmten Konzentrations-Verhältnissen von Molybdat und Schwefelsäure zueinander können wir - ohne Zugewesen der allgemein üblichen Heteroatome wie Phosphor, Silicium, Arsen, Germanium und Bor - einen Molybdänblau-Komplex darstellen, der ätherlöslich ist. Die Verbindung ist schwefelhaltig; ihre Entstehung lässt sich so deuten, dass sich die reduzierten Stufen des Molybdäns um den Schwefel der Schwefelsäure lagern und einen echten Komplex bilden, in welchem das Sulfat-Ion erst nach Zerstörung des Komplexes nachweisbar ist.

Für die Ätherlöslichkeit scheint die Anwesenheit eines Heterozentralatoms erforderlich zu sein; wir konnten bisher kein ätherlösliches Molybdänblau darstellen, das nur aus den Elementen Molybdän, Sauerstoff und Wasserstoff besteht. Der vorliegende Molybdänblau-Komplex stellt eine Verbindung dar, die ähnlich wie das Phosphormolybdänblau ⁴⁾ gebaut ist, sie wäre also als Schwefelmolybdänblau zu bezeichnen.

Für die Darstellung dieses ätherlöslichen Schwefelmolybdänblau vermögen wir mehrere Wege aufzuzeigen. Grundbedingung für alle Methoden ist das Vorliegen bestimmter Konzentrations-Verhältnisse von Molybdat und Schwefelsäure zueinander; die Reaktionstemperatur spielt eine bedeutende Rolle.

So erhält man bei der Reduktion schwefelsaurer Molybdat-Lösungen, beispielsweise mit einer (hydrogensulfithaltigen) 2-Hydroxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4)-Lösung bei entsprechend gewählten Reaktionsbedingungen ätherlösliches Schwefelmolybdänblau. Der Bildungsbereich dieser Verbindung hängt von dem Verhältnis der Reaktionspartner ab; die Temperatur macht sich dabei in dem Sinne bemerkbar, dass der Existenzbereich des Schwefelmolybdänblau mit zunehmender Temperatur vergrößert wird. Ausserhalb dieses Bereiches bildet sich im allgemeinen einfaches Molybdänblau (nicht ätherlöslich, nur aus den Elementen Molybdän, Sauerstoff und Wasserstoff bestehend), oder es tritt keine Blaufärbung auf.

Abbildung 6 gibt die Abhängigkeit der Bildung des ätherlöslichen Schwefelmolybdänblau von dem Konzentrations-Verhältnis

Molybdat zu Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen wieder:

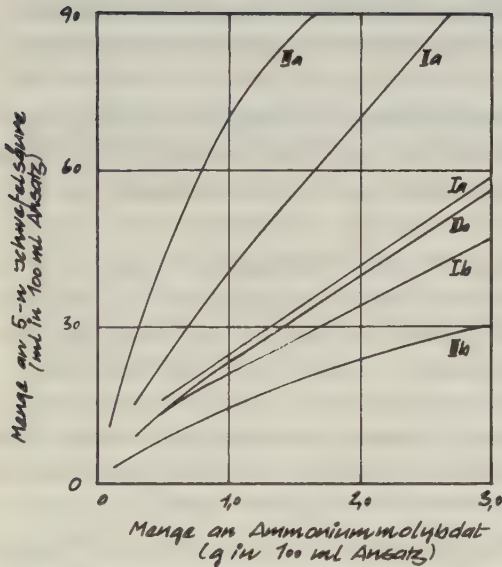


Abbildung 6:

Bildungsbereich des ätherlöslichen Schwefelmolybdänblau bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Verhältnis der Konzentrationen der Schwefelsäure und des Molybdats zueinander:

im Bereich der Kurven Ia + Ib bei 37°C,
im Bereich der Kurven IIa + IIb bei 50°C,
im Bereich der Kurven IIIa + IIIb bei 95°C,

Wenn die Existenz des Schwefelmolybdänblau unter diesen Reaktionsbedingungen bisher nicht beobachtet wurde, so dürfte dies vor allem an der geringen Bildungsgeschwindigkeit liegen. Das Entstehen des einfachen Molybdänblau wird bereits unmittelbar nach der Zugabe des Reduktionsmittels sichtbar. Im Existenzbereich des ätherlöslichen Schwefelmolybdänblau zeigt sich, vor allem bei niederen Reaktionstemperaturen, zunächst keine Blaufärbung; erst nach einigen Stunden oder sogar Tagen ist das Farboptimum erreicht.

Bei einer weiteren Darstellungsmethode für das ätherlösliche Schwefelmolybdänblau gehen wir vom "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau" ⁷⁾ aus. Bei der Hydrolyse dieser Verbindung werden die partiell reduzierten Molybdänsäure-Aggregate frei, die sich beim Erhitzen wieder zusammenlagern. Es kommt jedoch nicht zur Rückbildung des "instabilen Molybdänblau", sondern zur Umgruppierung zum ätherlöslichen Schwefelmolybdänblau.

Die Umwandlung des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau" in das Schwefelmolybdänblau ist auch ohne vorherige Hydrolyse möglich; es ergibt sich hiermit eine dritte Darstellungsmöglichkeit:

Bei der Zugabe von Alkohol zum "DENIGÈSschen instabile. Molybdänblau" bildet sich ein Anlagerungskomplex, in welchem die Bindungsverhältnisse derart verändert sind, dass bei der nachfolgenden Zugabe von Wasser keine Entfärbung (wie beim "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau" ohne Alkoholzusatz), sondern eine Umlagerung zum Schwefelmolybdänblau eintritt. Das Präparat lässt sich wie bei den beiden zuvor beschriebenen Darstellungsmethoden durch Ausschüttelung gewinnen ⁴⁾.

Die Existenz des Anlagerungs-Komplexes beweisen die Absorptions-Spektren: das bei $6\ 600\ \text{\AA}$ liegende Maximum des "instabilen Molybdänblau" wird durch die Zugabe des Alkohols in den Bereich von $8\ 100$ bis $8\ 400\ \text{\AA}$ verschoben. Dies bedeutet in Analogie zu den Beobachtungen von G.JANDER und K.F.JAHR ¹²⁾ (Verschiebung des Maximums verschieden aggregierter Polymolybdänsäuren mit zunehmendem Molekulargewicht in den Bereich grösserer Wellenlängen) eine Vergrößerung des Moleküls durch die Anlagerung des Alkohols. Nach der Zugabe von Wasser rückt das Maximum wieder in den Bereich kleinerer Wellenlängen, der Anlagerungskomplex wird unter Ablösung des Alkohols in das Schwefelmolybdänblau umgelagert.

⁴⁾ Die Ausschüttelung erfolgt am besten mit n-Butanol oder n-Pentanol, da die Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln grösser ist als in Äther.

Die Darstellung des "DENIGESschen instabilen Molybdänblau" ist an bestimmte Schwefelsäure- und Molybdat-Konzentrationen gebunden ⁷⁾. Erhöht man die Molybdat-Konzentration bedeutend, so tritt in Konkurrenz zu der Entstehung des "instabilen Molybdänblau" diejenige des ätherlöslichen Schwefelmolybdänblau. So kann man bei der Reduktion nahezu gesättigter schwefelsaurer Molybdat-Lösungen Schwefelmolybdänblau in grossen Mengen abtrennen. Die Verbindung ist auf diesem vierten Wege in kristalliner Form zu erhalten. Für die präparative Darstellung des Schwefelmolybdänblau ist diese Methode zu empfehlen.

Das ätherlösliche Schwefelmolybdänblau stellt ein dunkelblaues, fast schwarzes, amorphes (aus organischen Lösungsmitteln) bzw. kristallines (aus wässriger Lösung), hygroskopisches Pulver dar. Das Absorptionsspektrum der wässrigen Lösung ist durch ein breit ausgebildetes Maximum bei 6 000 bis 6 100 Å gekennzeichnet.

Die reine Verbindung löst sich sowohl in Wasser als auch in Alkoholen (Methanol, Äthanol, n-Propanol, n-Butanol, n-Pentanol) sehr leicht. Geringer ist die Löslichkeit in Eisessig, Äther und Azeton. Das kristalline Präparat weist gegenüber solchen, die aus organischen Lösungsmitteln umkristallisiert wurden, eine geringere Löslichkeit in höheren Alkoholen auf. Als Ursache dafür kann das Vorliegen von Verunreinigungen im kristallinen Schwefelmolybdänblau angesehen werden; an das Vorhandensein eines Unterschieds im Kristallwasser-Gehalt muss ebenfalls gedacht werden. In wässriger Lösung bestehen keine Löslichkeitsunterschiede, die Spektren sind identisch.

Das ätherlösliche Schwefelmolybdänblau lässt sich mit konzentrierter Schwefelsäure in das "DENIGESsche instabile Molybdänblau" umwandeln. Der Vorgang vollzieht sich in der Kälte langsam, beim Erhitzen jedoch innerhalb weniger Minuten.

Das Verhältnis von Schwefel zu Molybdän im ätherlöslichen Schwefelmolybdänblau ist gleich 1:9; drei Mo^{6+} sind zu Mo^{5+} reduziert. Im Ammoniumsalz kommen 5NH_4^+ auf 9 Mo, die Säure ist also mindestens 5-basig. Auf Grund des ermittelten Molekulargewichtes von etwa 1 300 entspricht das Schwefelmolybdänblau

vermutlich der Summenformel $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{MoO}_3 \cdot 3 \text{MoO}_2\text{OH}$.

Das Schwefelmolybdänblau besitzt im Gegensatz zum Phosphormolybdänblau ⁴⁾ nur eine Reduktionsstufe. Beim Behandeln mit Sauerstoff wird das Schwefelmolybdänblau zum Teil zerstört. Es entsteht dabei ein einfaches Molybdänblau, das nicht mehr in Äther löslich ist. Dieser Vorgang kann folgendermaßen erklärt werden: bei der Oxydation des Schwefelmolybdänblau zerfällt der Komplex, sobald ein oder zwei der drei Mo^{5+} -Teilchen oxydiert sind. Die noch vorhandenen reduzierten Mo^{5+} -Teilchen lagern sich mit nicht reduzierten Mo^{6+} zu einer einfachen Molybdänblau-Verbindung zusammen.

Die Alkalisalze, besonders das Kalium- und das Ammoniumsalz, sind in Wasser schwer löslich. Das Schwefelmolybdänblau ist in Alkalien weitgehend stabil.

Eine unserem ätherlöslichen Schwefelmolybdänblau ähnliche Verbindung wurde bisher nur von V. AUGER ¹⁾ beschrieben. Der Autor versuchte, das "DENIGÈSsche instabile Molybdänblau" zu stabilisieren und fügte zu diesem Zweck Essigsäure hinzu. Die ausgefallenen Kristalle sollen die Formel $\text{SO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{MoO}_3 \cdot 4 \text{CH}_3\text{COOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ besitzen. Eine Reproduktion dieser Befunde war nicht möglich, experimentelle Angaben fehlen in der Arbeit. Ähnliches gilt für später ²⁾ gemachte Aussagen.

K a p i t e l D

=====

Bildungsweise und Eigenschaften des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau"

Über die Bildungsweise und über die Eigenschaften des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau" ist bisher nur wenig bekannt. G. DENIGÈS ⁷⁾ stellte diese Verbindung als erster durch Reduktion von Polymolybdat-Lösungen mit einem Schwefel-

säure-Gehalt von mehr als 25 Vol.-Prozent her. Er beobachtete dabei, dass das Blau unterhalb dieser Säurekonzentration zerfällt und bezeichnetes deshalb als "instabiles Molybdänblau".

Die Angaben von G.DENIGÈS über Bildungs- und Zerfallsbereich dieses "instabilen Molybdänblau" sind indessen nicht ausreichend genug. Die Lage der Bildungsgrenze hängt sehr von verschiedenen Faktoren ab. Erst auf Grund der genauen Kenntnis dieser Umstände gewinnt die Existenz dieser Verbindung an Sicherheit.

Löst man Molybdän(VI)-oxyd in konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man eine farblose bis schwach grünstichige Lösung, deren Farbe sich nach der Zugabe kleiner Mengen an Reduktionsmittel (metallisches Molybdän) nicht wesentlich verändert. Erst nach dem Zufügen von Wasser tritt bei einer bestimmten Schwefelsäure-Konzentration eine blaue Färbung auf, die sich bei weiterer Wasserzugabe zunächst verstärkt, dann wieder abnimmt, um unterhalb einer gewissen Säurekonzentration gänzlich zu verschwinden. Dieser Vorgang beruht in seinem ersten Teil auf der Bildung des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau". Der Bereich der Säurekonzentration, in welchem die Verbindung beständig ist, hängt zum einen von der Konzentration des gelösten Molybdän(VI)-oxyds ab: je höher dieselbe, um-so grösser ist der Bereich. Das "instabile Molybdänblau" ist bei einer Molybdän(VI)-oxyd-Konzentration der Ausgangslösung von 0,68 % ⁺) innerhalb einer Schwefelsäure-Konzentration von 76 bis 47 % ⁺), bei einer Molybdän(VI)-oxyd-Konzentration von 5,55 % innerhalb einer Schwefelsäure-Konzentration von 85 bis 34 % beständig (s.Abb.32).

Der Existenzbereich des "instabilen Molybdänblau" wird noch durch einen weiteren Faktor beeinflusst, nämlich durch die Menge des zugegebenen Reduktionsmittels. Ist eine grössere Menge der sechswertigen Molybdänteilchen zu niederen Stufen

⁺) Die Prozent-Angaben bedeuten: g in 100 g Lösung.

reduziert, so wird sich die Menge des aus den niederen Reduktionsstufen und unverändertem, sechswertigen Molybdän entstehenden "instabilen Molybdänblau" erhöhen. Es tritt hierbei jedoch nicht nur eine Farbvertiefung bei den einzelnen Schwefelsäure-Konzentrationen, sondern auch eine Veränderung des Existenzbereiches (hinsichtlich der Schwefelsäure-Konzentration) auf: je höher die Konzentration der reduzierten Molybdänteilchen, um so breiter der Bereich.

Das Absorptionsspektrum des "instabilen Molybdänblau" ist durch ein Maximum von 6 600 Å gekennzeichnet. Die bei den verschiedenen Schwefelsäure- und Molybdän(VI)-oxyd-Konzentrationen sowie die durch verschiedene Reduktionsmittel-Mengen gewonnenen Präparate weisen alle das gleiche Spektrum auf. Es ist daher anzunehmen, dass dem "instabilen Molybdänblau" ein einheitlicher chemischer Körper zugrunde liegt.

Eine Isolierung der Verbindung und damit die Feststellung der Zusammensetzung waren bisher nicht möglich. Die Versuche der Abtrennung mittels Ultrazentrifuge, durch Dialyse, Ausfrieren, Aussalzen oder andere Methoden führten zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Das "instabile Molybdänblau" scheint nur unter den Darstellungsbedingungen beständig zu sein. Schüttelt man die Versuchsansätze mit n-Butanol oder mit n-Pentanol aus⁺), so färbt sich die alkoholische Schicht zwar blau; das "instabile Molybdänblau" hat aber durch die Einwirkung des Alkohols eine Veränderung erlitten, wie sich auf Grund seines Absorptionsspektrums zeigen lässt. Auch ist die nach dem Ausschütteln mit n-Butanol gewonnene Substanz ätherlöslich, während sich das "instabile Molybdänblau" nicht in Äther löst.

Unter dem Einfluss des Extraktionsmittels bildet sich aus dem "instabilen Molybdänblau" eine neue blaue Verbindung, das Schwefelmolybdänblau.

⁺) Bei höheren Schwefelsäure-Konzentrationen ist die Trennung der Schichten schwierig; sie lässt sich jedoch erleichtern, wenn man nach der Zugabe des Alkohols mit Wasser verdünnt.

Die Beständigkeit des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau" ist nicht nur von der Schwefelsäure-Konzentration, sondern auch von der Temperatur abhängig; erhitzt man die (schwefelsaure) Lösung dieser Molybdänblau-Verbindung, so verschwindet die Farbe, um nach dem Erkalten wieder zu erscheinen. Der Vorgang ist reversibel. Verantwortlich für das Verschwinden der Farbe sowohl durch Verdünnen als auch durch Erhitzen ist die Dissoziation des Komplexes in seine Komponenten. Das Vorhandensein dieser Komponenten in der Lösung des durch Verdünnen zerstörten Molybdänblau-Komplexes ist nachweisbar; so bildet sich beim Erhitzen solcher Lösungen das oben erwähnte ätherlösliche Schwefelmolybdänblau, das man auch durch Zusammengeben von Lösungen verschieden-wertiger Molybdänsalze unter bestimmten Bedingungen erhalten kann.

Eine direkte Umlagerung des "ätherunlöslichen instabilen Molybdänblau" in das ätherlösliche durch Erhitzen (ohne vorherige Verdünnung) ist im allgemeinen nicht möglich. Lediglich in dem Gebiet, innerhalb dessen sich die beiden Bildungsbereiche überschneiden, ist in gewissem Umfang eine gegenseitige Umlagerung möglich. So gelingt es, durch rasches Abkühlen einer 95°C heißen Reaktionslösung ätherlösliches Schwefelmolybdänblau zu isolieren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ist nach mehrstündigem Stehen nur "DENIGÈSsches instabiles Molybdänblau" nachzuweisen.

Abbildung 7 gibt einen Ausschnitt der Entstehungsbereiche des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau" und des Schwefelmolybdänblau-Komplexes in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis von Molybdat zu Schwefelsäure wieder.

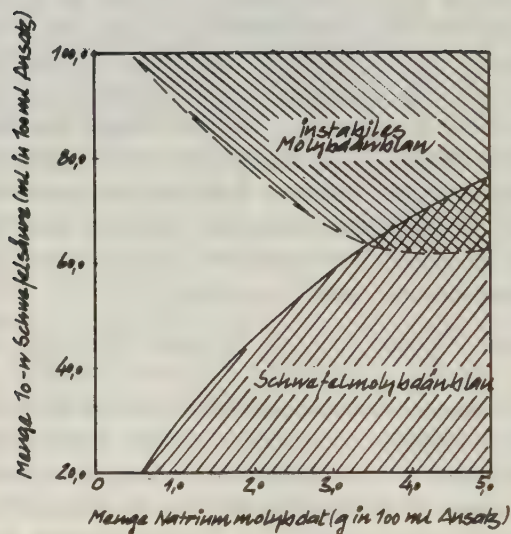


Abbildung 7:

Entstehungsbereich des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau" und des Schwefelmolybdänblau in Abhängigkeit vom Verhältnis der Konzentrationen der Schwefelsäure und des Molybdats zueinander

Reaktionstemperatur: 95°C ; Reaktionszeit: 5 Stunden" Reduktionsmittel: 5 ml 2-Hydroxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4)-Lösung in 100 ml Ansatz; genaue Zusammensetzung siehe Kapitel E, Seite 39.

K a p i t e l E

Beschreibung der Versuche

I. Einfluss der Art des Reduktionsmittels, der Temperatur sowie der Konzentration an Schwefelsäure und an Molybdat auf die Bildung blaugefärbter Molybdän-Verbindungen

Die Überprüfung der Bildung blaugefärbter Molybdän-Verbindungen wurde unter weitgehender Variation aller Faktoren vorgenommen, wobei zunächst die Natur der entstehenden Reduktionsprodukte unberücksichtigt blieb.

Natriummolybdat-Lösungen:

Lösung I: 2,42 g Natriummolybdat ($\text{Na}_2 \text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) in 100 ml einer 1 Tropfen 5-n Schwefelsäure enthaltenden, wässrigen Lösung (1 ml entspricht 1/10 000 Mol Natriummolybdat).

Lösung II: 12,1 g Natriummolybdat in 100 ml einer 5 Tropfen 5-n Schwefelsäure enthaltenden, wässrigen Lösung (1 ml entspricht 5/10 000 Mol Natriummolybdat).

Lösung III: 18,15 g Natriummolybdat in 100 ml einer 8 Tropfen 5-n Schwefelsäure enthaltenden, wässrigen Lösung (1 ml entspricht 7,5/10 000 Mol Natriummolybdat).

Schwefelsäuren:

Säure I: 1-normal (1 ml entspricht 5/10 000 Mol H_2SO_4).

Säure II: 5-normal (1 ml entspricht 25/10 000 Mol H_2SO_4).

Säure III: 10-normal (1 ml entspricht 50/10 000 Mol H_2SO_4).

Reaktionstemperatur:

24 bzw. 37 bzw. 50°C.

Reduktionsmittel:

Zinn(II)-chlorid, Ascorbinsäure, 2-Hydroxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4), Hydrazin, Phenylhydrazin und p-Aminophenol in den bei den einzelnen Abschnitten aufgeführten Zusammensetzungen.

Durchführung:

Die verschiedenen Versuchsansätze werden so hergestellt, dass jeweils eine bestimmte Menge Schwefelsäure, mit dest. Wasser vermischt, zu einer entsprechenden Menge Molybdat-Lösung gegeben wird. Die Menge des dest. Wassers bemisst sich so, dass das Gesamtvolumen des Ansatzes (ohne Entwickler) 14 ml beträgt.

Die Reaktionslösung stellt man nach sorgfältigem Mischen auf die gewünschte Reaktionstemperatur ein und versetzt nach 10-minütiger Vorwärmzeit mit 1 ml Reduktionsmittel-Lösung. 10 Minuten nach Zugabe dieses Entwicklers (unter Beibehaltung der entsprechenden Temperatur) erfolgt die photometrische Farbmessung (Kolorimeter nach B.LANGE, Modell VI, Grünfilter, 10 ml KPG-Reagenzgläser, Ausschlagmethode).

1. Zinn(II)-chlorid

Reduktionsmittel-Lösung:

1 ml einer jeweils frisch bereiteten, 0,1%igen wässrigen Lösung.

Versuchsergebnisse:

Die Abbildungen 8 bis 10 geben die Abhängigkeit der Bildung des Molybdänblau von dem Konzentrationsverhältnis Molybdat zu Schwefelsäure - unter Verwendung von Zinn(II)-chlorid als Reduktionsmittel - bei verschiedenen Temperaturen wieder ^{*)}.

^{*)} Die Abbildungen 8 bis 25 sind halblogarithmisch aufgetragen.

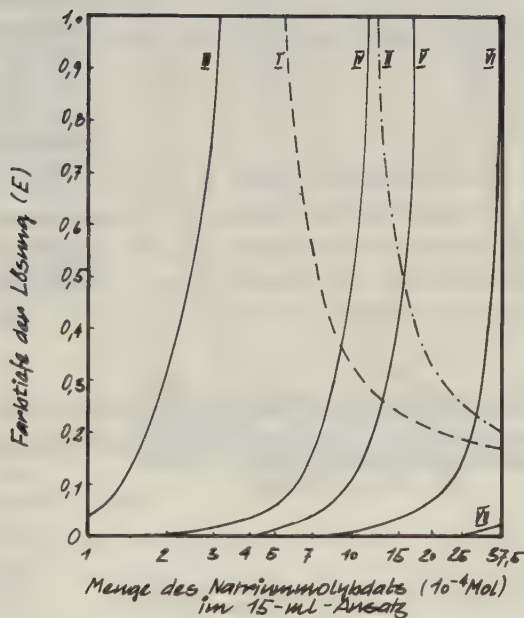


Abbildung 8:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses
der Schwefelsäure und des Molybdat⁺ auf
die Bildung von Molybdänblau⁺;
Reaktionstemperatur: 24 °C

Kurve I: 5/10 000 Mol Schwefelsäure;
Kurve II: 10/10 000 Mol Schwefelsäure;
Kurve III: 25/10 000 Mol Schwefelsäure;
Kurve IV: 50/10 000 Mol Schwefelsäure;
Kurve V: 75/10 000 Mol Schwefelsäure;
Kurve VI: 125/10 000 Mol Schwefelsäure;
Kurve VII: 200/10 000 Mol Schwefelsäure

(Die Menge an Schwefelsäure be-
zieht sich auf den 15-ml-Ansatz)

⁺) Im Falle der Kurven I und II sind die Farbtiefen bei einer Natriummolybdat-Konzentration von 1/10 000 Mol bereits sehr gross; die Extinktion beträgt mehr als 1.

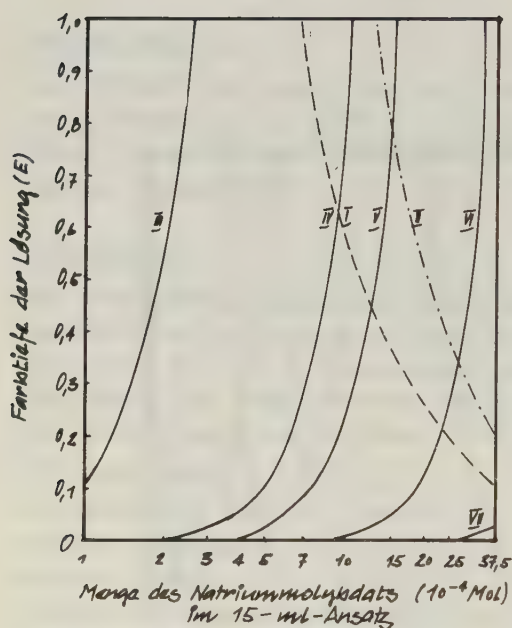


Abbildung 9:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdats auf die Bildung von Molybdänblau ⁺); Reaktionstemperatur: 37°C

Kurven I bis VII: siehe die entsprechenden Angaben in Abbildung 8

⁺) Im Falle der Kurven I und II sind die Farbtiefen bei einer Natriummolybdats-Konzentration von 1/10 000 Mol bereits sehr gross; die Extinktion beträgt mehr als 1.

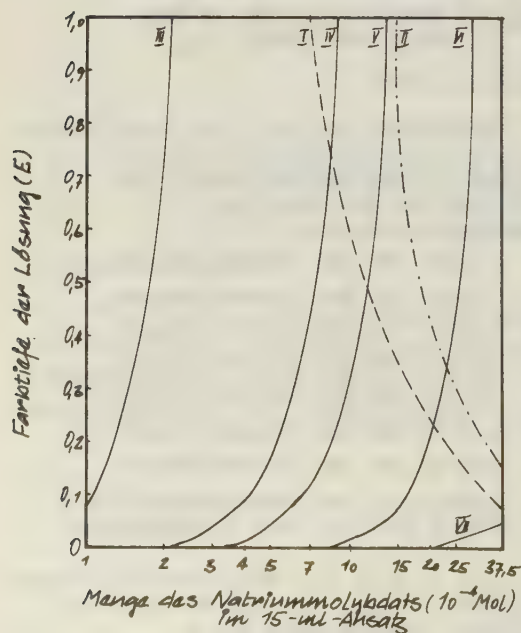


Abbildung 10:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdats auf die Bildung von Molybdänblau ⁺); Reaktionstemperatur: 50°C

Kurven I bis VII: siehe die entsprechenden Angaben in Abbildung 8

2. Ascorbinsäure

Reduktionsmittel-Lösung:

1 ml einer jeweils frisch bereiteten, 1%igen wässrigen Lösung.

Versuchsergebnisse:

Die Abbildungen 11, 12 und 2 (Reaktionstemperatur: 50°C; wiedergegeben auf Seite 7) geben die Abhängigkeit der Bildung des Molybdänblau von dem Konzentrationsverhältnis Molybdat zu Schwefelsäure - unter Verwendung von Ascorbinsäure als Reduktionsmittel - bei verschiedenen Temperaturen wieder.

3. 2-Hydroxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) im Gemisch mit 1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(4)

Reduktionsmittel-Lösung:

1 ml der nachfolgend beschriebenen Lösung wird als Reduktionsmittel verwendet. Zu einer Lösung von 7,5 g Natriumpyrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) und 0,5 g Natriumsulfit ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) in etwa 80 ml dest. Wassers werden 13,5 mg 2-Hydroxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) zugefügt. Sodann gibt man eine Lösung von 0,34 g 1-Amino-naphthalin-4-sulfonsaurem Natrium (naphthionsaures Natrium, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{Na} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) in 10 ml dest. Wassers hinzu und füllt mit dest. Wasser auf 100 ml (20°C). Nach dem Mischen ist das Reduktionsmittel gebrauchsfertig und monatelang bei Zimmertemperatur haltbar.

Versuchsergebnisse:

Die Abbildungen 13 bis 16 geben die Abhängigkeit der Bildung des Molybdänblau von dem Konzentrationsverhältnis Molybdat zu Schwefelsäure - unter Verwendung von 2-Hydroxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) als Reduktionsmittel - bei verschiedenen Temperaturen wieder.

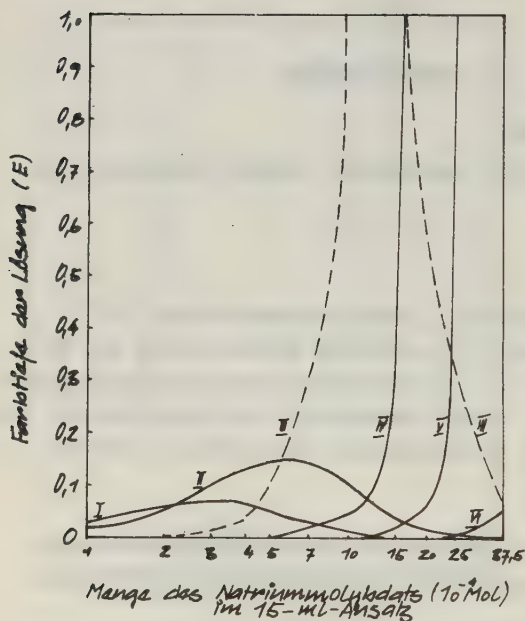


Abbildung 11:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdat auf die Bildung von Molybdänblau;
Reaktionstemperatur: 24°C

Kurven I bis VI:
siehe die entsprechenden Angaben in
Abbildung 8

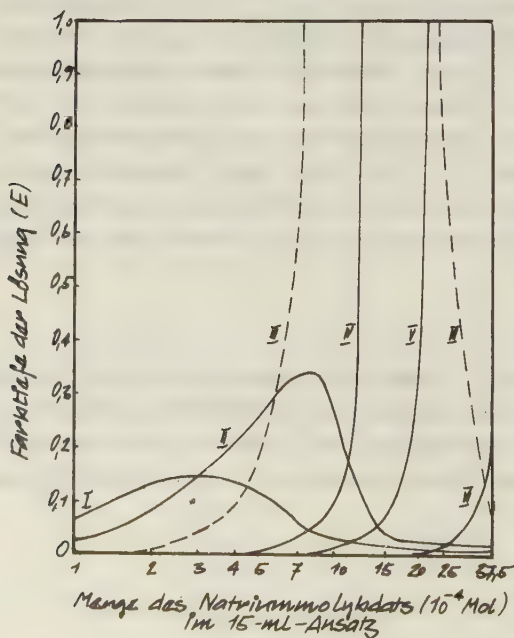


Abbildung 12:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdat auf die Bildung von Molybdänblau;
Reaktionstemperatur: 37°C

Kurven I bis VI:
siehe die entsprechenden Angaben in
Abbildung 8

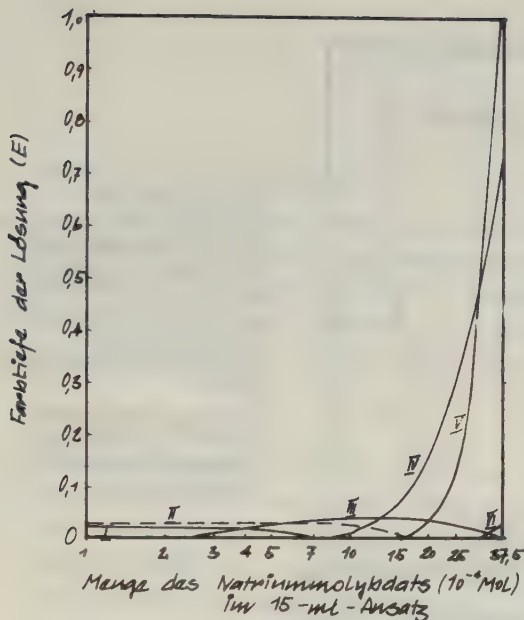


Abbildung 13:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdat auf die Bildung von Molybdänblau⁺); Reaktionstemperatur: 24°C

Kurven I bis VI: siehe die entsprechenden Angaben in Abbildung 8

⁺) Bei der Verwendung einer 10%igen Natriumpyrosulfitlösung (ohne Sulfonsäuren) als Reduktionsmittel tritt unter obigen Versuchsbedingungen praktisch keine Molybdänblau-Bildung auf (Extinktion bei 50°C maximal 0,03)

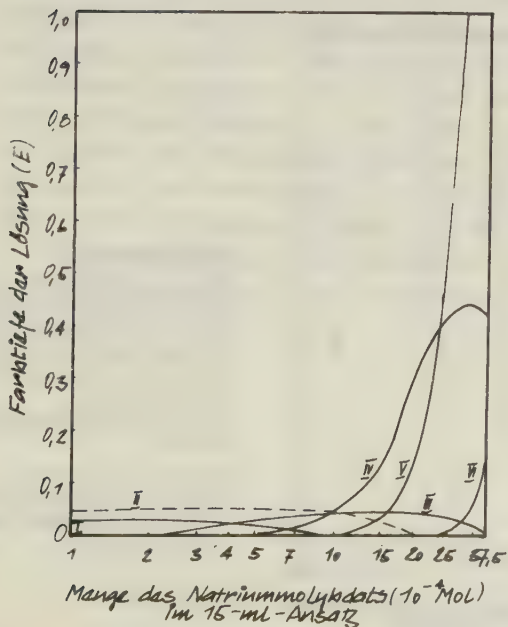


Abbildung 14:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdat auf die Bildung von Molybdänblau; Reaktionstemperatur: 37°C

Kurven I bis VI: siehe die entsprechenden Angaben in Abbildung 8

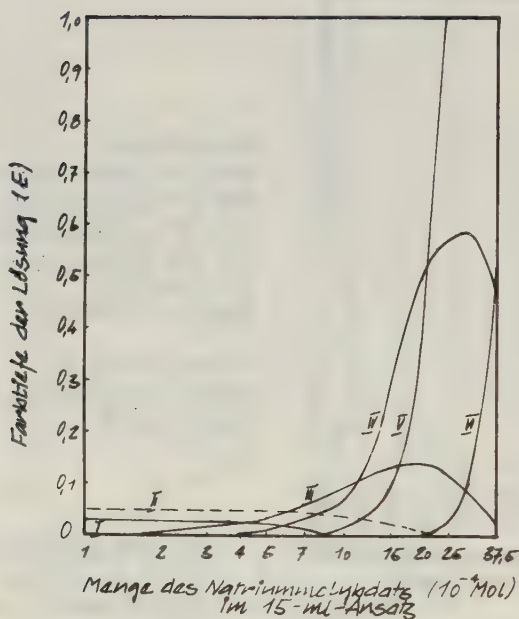


Abbildung 15:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdat auf die Bildung von Molybdänblau;
Reaktionstemperatur: 50°C

Kurven I bis VI:
siehe die entsprechenden Angaben in
Abbildung 8

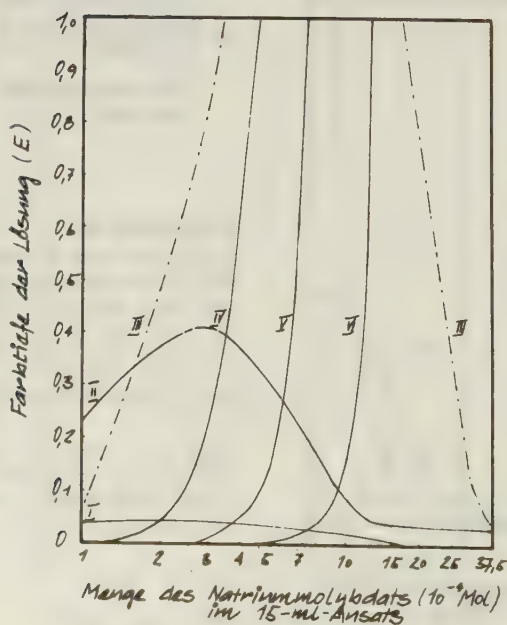


Abbildung 16:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdat auf die Bildung von Molybdänblau;
Reaktionstemperatur: 95°C

Kurven I bis VI:
siehe die entsprechenden Angaben in
Abbildung 8

4. Hydrazin

Reduktionsmittel-Lösung:

1 ml der nachfolgend beschriebenen Lösung wird als Reduktionsmittel verwendet. Zu einer Lösung von 7,5 g Natriumpyrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) und 2,0 g Natriumsulfit ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) in etwa 80 ml dest. Wassers fügt man 1,0 g Hydrazinsulfat und füllt mit dest. Wasser auf 100 ml auf.

Versuchsergebnisse:

Die Abbildungen 17 bis 19 geben die Abhängigkeit der Bildung des Molybdänblau von dem Konzentrationsverhältnis Molybdat zu Schwefelsäure - unter Verwendung von Hydrazinsulfat als Reduktionsmittel - bei verschiedenen Temperaturen wieder. Das erneute Ansteigen der Kurven I und II beruht nicht auf einer Molybdänblau-Bildung: Bei niederer Wasserstoff-Ionen-Konzentration (pH-Wert etwa 4,5) bildet sich eine olivgrüne bis olivbräunliche Farbe, deren Intensität bis etwa zu dem pH-Wert = 6 zunimmt. Durch Zugabe von Schwefelsäure verschwindet die Farbe. Die durch die Kurven IV bis VI wiedergegebenen Farbwerte - durch Reduktion niederer Molybdat-Konzentrationen erhalten - sind nicht auf Molybdänblau, sondern auf gelbe bis bräunliche Färbungen (Oxydationsprodukte des Hydrazins) zurückzuführen. Im Bereich höherer Molybdat-Konzentrationen überwiegt jedoch die Molybdänblau-Bildung. (In Abbildung 19 wird das deutliche Auftreten der Molybdänblau-Bildung mittels $\longrightarrow$ angezeigt.)

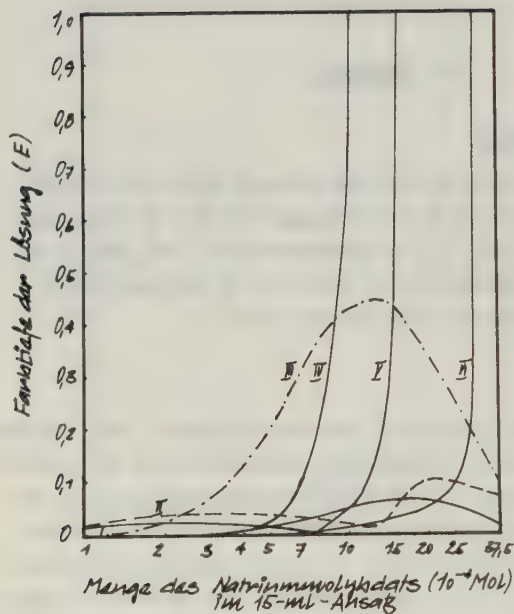


Abbildung 17:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdat auf die Bildung von Molybdänblau;
Reaktionstemperatur: 24°C

Kurven I bis VI:
siehe die entsprechenden Angaben in Abbildung 8

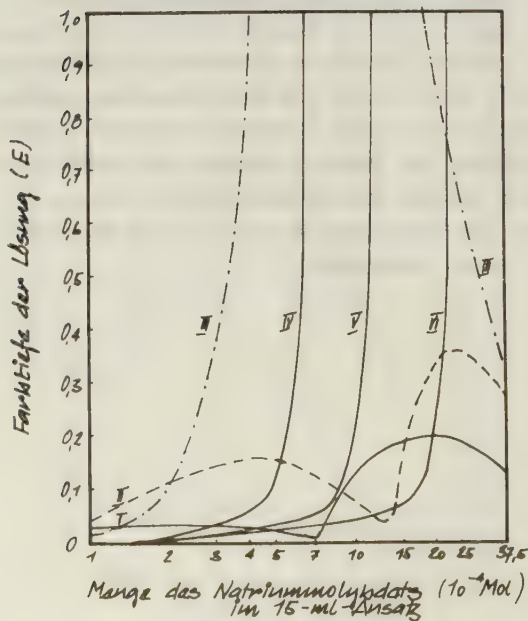


Abbildung 18:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdat auf die Bildung von Molybdänblau;
Reaktionstemperatur: 37°C

Kurven I bis VI:
siehe die entsprechenden Angaben in Abbildung 8

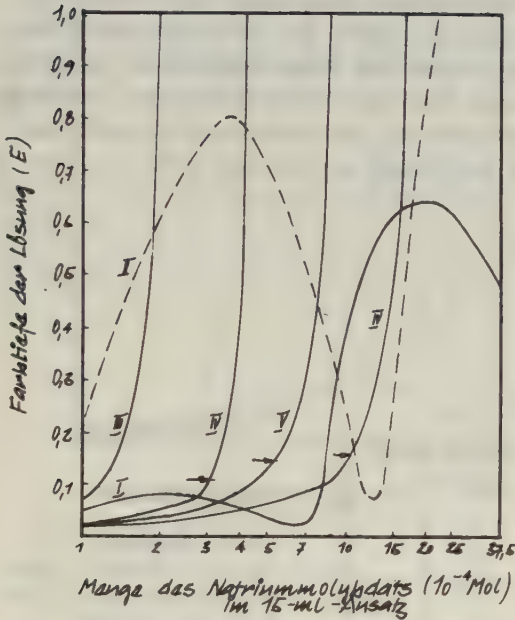


Abbildung 19:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdates auf die Bildung von Molybdänblau;
Reaktionstemperatur: 50°C

Kurven I bis VI:
siehe die entsprechenden Angaben in
Abbildung 8

5. Phenylhydrazin

Reduktionsmittel-Lösung:

Entsprechend den Angaben bei Hydrazin (s.S.29): Anstelle von 1,0 g Hydrazinsulfat wird hier 1,0 g Phenylhydrazinhydrochlorid verwendet.

Versuchsergebnisse:

Die Abbildungen 20 bis 22 geben die Abhängigkeit der Bildung des Molybdänblau von dem Konzentrationsverhältnis Molybdat zu Schwefelsäure - unter Verwendung von Phenylhydrazinhydrochlorid als Reduktionsmittel - bei verschiedenen Temperaturen wieder.

Die durch die Kurven IV bis VII wiedergegebenen Farbwerte - durch Reduktion niederer Molybdat-Konzentrationen erhalten -, sind nicht auf Molybdänblau, sondern auf rötlich-braune bis braunrote Färbungen (Oxydation des Phenylhydrazins) zurückzuführen. Im Bereich höherer Molybdat-Konzentrationen überwiegt jedoch die Molybdänblau-Bildung. (In Abbildung 22 wird das deutliche Auftreten der Molybdänblau-Bildung mittels $\rightarrow$ angezeigt.)

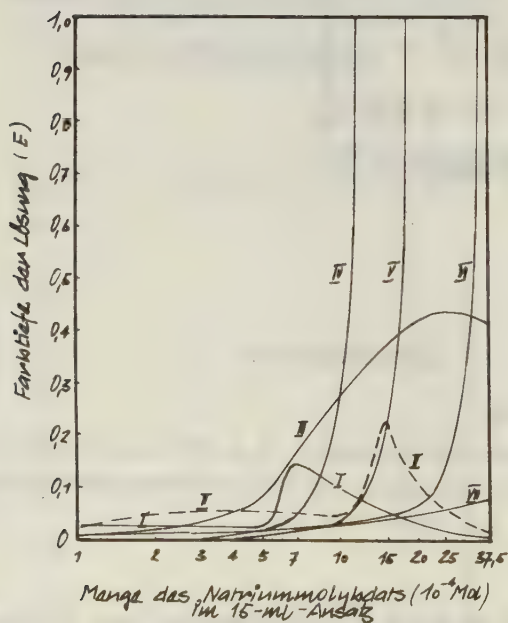


Abbildung 20:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdates auf die Bildung von Molybdänblau;
Reaktionstemperatur: 24°C

Kurven I bis VII: siehe die entsprechenden Angaben in Abbildung 8

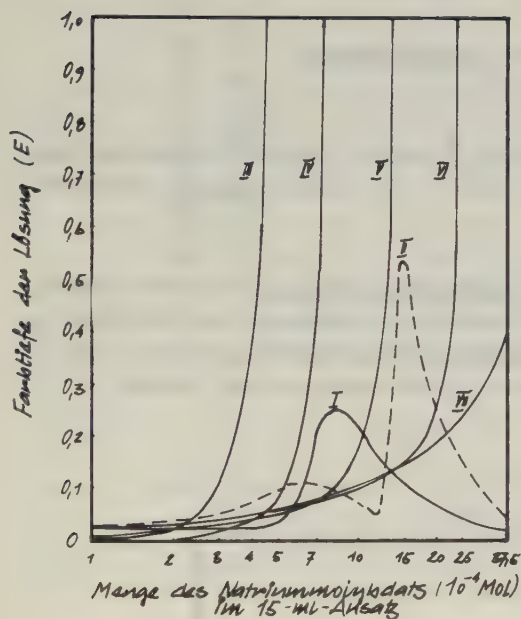


Abbildung 21:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdat auf die Bildung von Molybdänblau;
Reaktionstemperatur:
37°C

Kurven I bis VII:
siehe die entsprechenden Angaben in
Abbildung 8

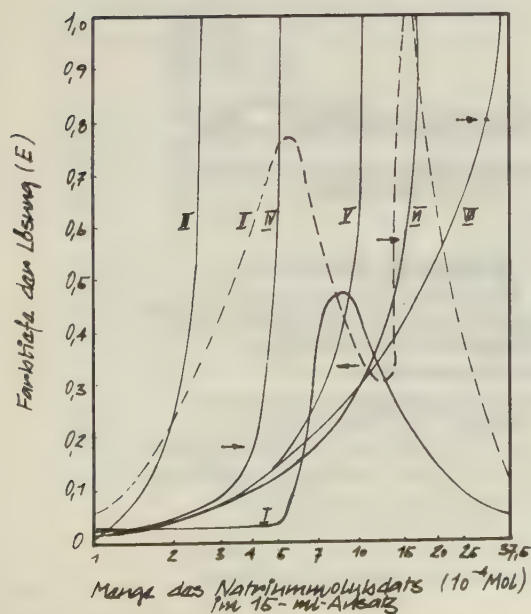


Abbildung 22:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdat auf die Bildung von Molybdänblau;
Reaktionstemperatur:
50°C

6. p-Amino-phenol

Reduktionsmittel-Lösung:

Entsprechend den Angaben bei Hydrazin (s.S.29): Anstelle von 1,0 g Hydrazinsulfat wird hier 1,0 g p-Amino-phenol verwendet.

Versuchsergebnisse:

Die Abbildungen 23 bis 25 geben die Abhängigkeit der Bildung des Molybdänblau von dem Konzentrationsverhältnis Molybdat zu Schwefelsäure - unter Verwendung von p-Amino-phenol als Reduktionsmittel - bei verschiedenen Temperaturen wieder.

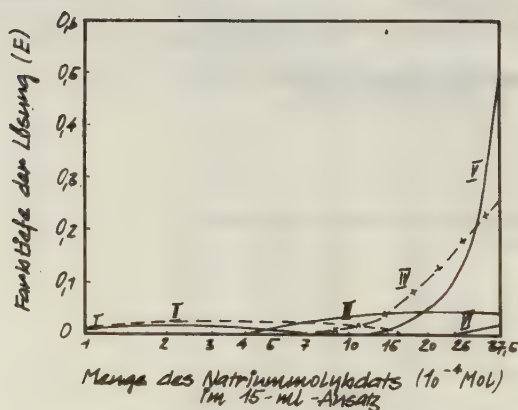


Abbildung 23:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses
der Schwefelsäure und des Molybdats auf
die Bildung von Molybdänblau;
Reaktionstemperatur: 24°C

Kurven I bis VI: siehe die entsprechenden Angaben in Abbildung 8

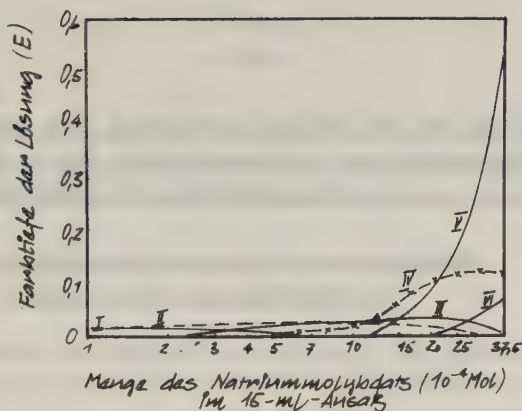


Abbildung 24:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdat auf die Bildung von Molybdänblau;
Reaktionstemperatur 37°C

Kurven I bis VI: siehe die entsprechenden Angaben in Abbildung 8

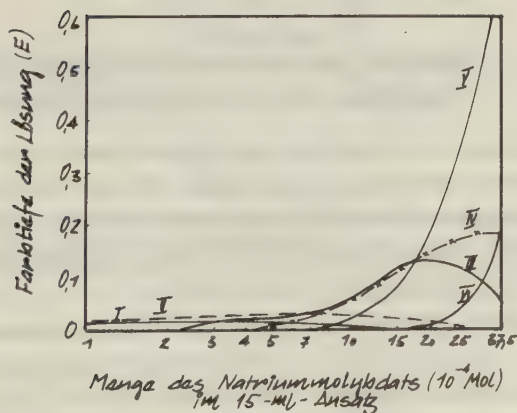


Abbildung 25:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Schwefelsäure und des Molybdat auf die Bildung von Molybdänblau;
Reaktionstemperatur 50°C

Kurven I bis VI: siehe die entsprechenden Angaben in Abbildung 8

II. Einfluss der Art des Reduktionsmittels, der Temperatur sowie der Konzentration an Schwefelsäure und an Molybdat auf die Natur der blaugefärbten Molybdän-Verbindungen

1. Einfluss des Konzentrationsverhältnisses von Molybdat zu Schwefelsäure

Die Zubereitung der Versuchsansätze und die Durchführung der Versuche entsprechen den Angaben des Abschnittes I (siehe S.22). Zur Feststellung der Entstehung verschiedener Molybdänblau-Verbindungen werden hier jedoch die Absorptionsspektren aufgenommen (ZEISS-Spektralphotometer M4 QII).

Abbildung 26 zeigt die Spektren zweier verschiedener Molybdänblau-Verbindungen, die durch Reduktion mit 1 ml einer Lösung von 2-Hydroxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) im Gemisch mit 1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) (s.S.25) bei 37°C gebildet wurden.

2. Einfluss der Art des Reduktionsmittels auf die Natur der Molybdänblau-Verbindungen

Das Verhältnis von Molybdat zu Schwefelsäure beträgt in diesen Ansätzen immer 37,5 : 75 (10^{-4} Mol je 15-ml-Ansatz), die Reaktionstemperatur 37°C, die Reaktionszeit 20 Minuten. Zubereitung der Versuchsansätze und Durchführung entsprechend den Angaben des Abschnittes I (s.S.22).

Abbildung 27 zeigt den Einfluss der verschiedenen Reduktionsmittel. Die Molybdänblau-Verbindungen, die durch Reduktion mittels p-Amino-phenol, 2-Hydroxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) (s.S.25) und Zinn(II)-chlorid entstanden sind, lösen sich nicht in Butanol. Die Molybdänblau-Verbindungen, die durch Reduktion mit Hydrazinsulfat, Ascorbinsäure und Phenylhydrazinhydrochlorid gebildet werden, sind dagegen in Butanol löslich.

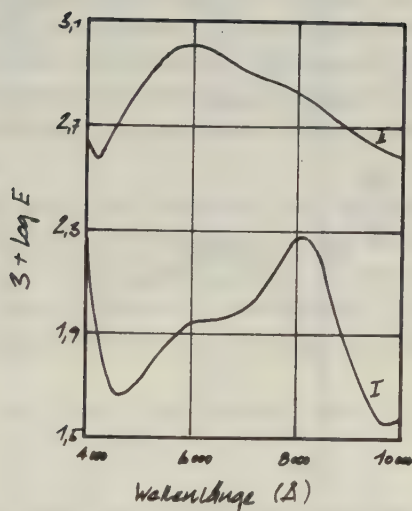


Abbildung 26:

Einfluss des Konzentrationsverhältnisses von Molybdat und Schwefelsäure auf die Bildung unterschiedlicher Molybdänblau-Verbindungen

Kurve I: 75/10 000 Mol Schwefelsäure;
17/10 000 Mol Natriummolybdat,
Schichtdicke: 2,0 cm

Kurve II: 75/10 000 Mol Schwefelsäure;
37,5/10 000 Mol Natriummolybdat,
Schichtdicke: 0,5 cm

Reaktionszeit: 10 Minuten

Das Molybdänblau der Kurve II ist im Gegensatz zu dem der Kurve I in Butanol unlöslich.

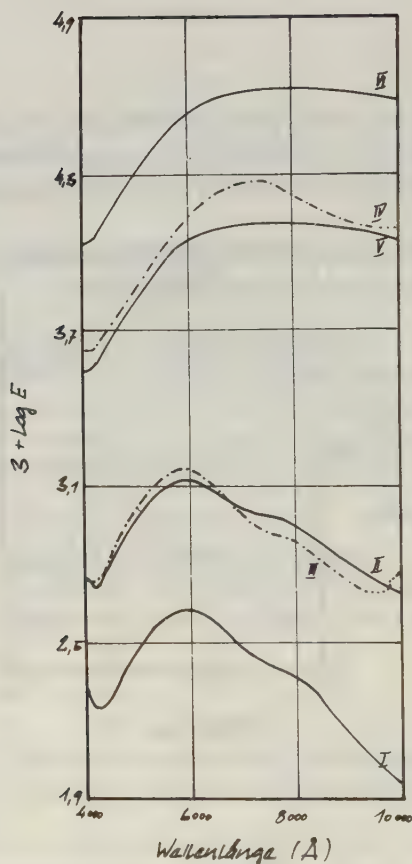


Abbildung 27:

Einfluss der Art des Reduktionsmittels auf die Bildung unterschiedlicher Molybdänblauverbindungen

- Kurve I: Reduktionsmittel: p-Amino-phenol, Schichtdicke 0,5 cm;
 Kurve II: 2-Hydroxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) im Gemisch mit 1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(4), Schichtdicke 0,5 cm;
 Kurve III: Zinn(II)-chlorid, Schichtdicke 0,5 cm;
 Kurve IV: Hydrazinsulfat, Schichtdicke 0,5 cm;
 Kurve V: Ascorbinsäure, Schichtdicke 0,5 cm;
 Kurve VI: Phenylhydrazinhydrochlorid, Schichtdicke: 0,5 cm

3. Einfluss der Temperatur auf die Natur der Molybdänblau-Verbindungen

Das Verhältnis von Molybdat zu Schwefelsäure beträgt in diesen Ansätzen immer 37,5 : 75 (10^{-4} Mol je 15-ml-Ansatz), die Reaktionszeit 75 Minuten; Reduktionsmittel: 2-Hydroxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) im Gemisch mit 1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) (s.S.25), Zubereitung der Versuchsansätze und Durchführung entsprechend den Angaben des Abschnittes I (s.S.22).

Abbildung 28 zeigt den Einfluss der Temperatur auf die sich bildenden Molybdänblau-Verbindungen. Das Molybdänblau der Kurve I ist in Äther und Butanol unlöslich, das Molybdänblau der Kurve II löst sich in Butanol, aber nicht in Äther. Das Molybdänblau der Kurve III löst sich sowohl in Butanol als auch in Äther.

III. Bildungsbereich des Schwefelmolybdänblau bei der Reduktion schwefelsaurer Molybdat-Lösungen niederer Konzentrationen an Schwefelsäure und an Molybdat

Versuchsansätze:

Ammoniummolybdat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ löst man in 5-n Schwefelsäure und füllt mit Wasser auf 95 ml; die zu verwendenden Mengen ergeben sich aus Abbildung 6 (s.S.13). Der Ansatz wird auf die entsprechende Temperatur gebracht und mit 5 ml Reduktionsmittel-Lösung versetzt.

Reduktionsmittel-Lösung:

0,25 g 2-Hydroxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) in 100 ml einer 7,5 g Natriumpyrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) und 2,0 g Natriumsulfit ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) enthaltenden, wässrigen Lösung.

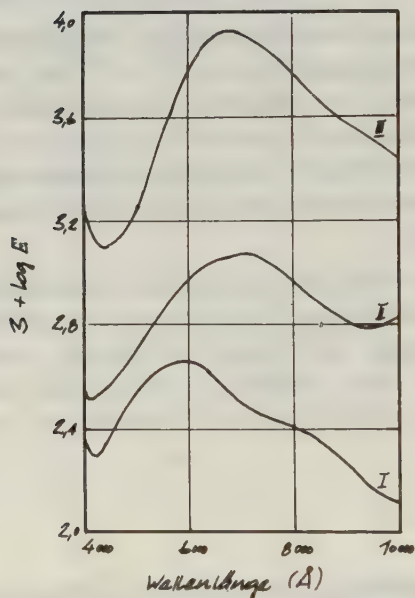


Abbildung 28:

Einfluss der Temperatur auf die Bildung unterschiedlicher Molybdänblau-Verbindungen

Kurve I: Reaktionstemperatur 5°C,
Schichtdicke: 0,1 cm;

Kurve II: Reaktionstemperatur 50°C,
Schichtdicke: 0,1 cm;

Kurve III: Reaktionstemperatur 95°C,
Schichtdicke: 0,05 cm ^{*)})

^{*)} Die Molybdänblau-Verbindung der Kurve III ist mit dem Schwefelmolybdänblau identisch, das Maximum liegt nach dem Ausschütteln mit Butanol und nach der Reinigung über das Kaliumsalz bei 6 100 Å.

Durchführung:

Die Feststellung des Bildungsbereiches des Schwefelmolybdänblau erfolgt durch Prüfung der Ätherlöslichkeit der gefärbten Verbindungen sowie durch deren Identifizierung mittels Absorptionsspektrum. Entsprechend den unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten wird zum Erhalten der Farboptima bei 37 und bei 50°C eine Reaktionszeit von 3 Tagen, bei 95°C eine solche von 5 Stunden als erforderlich angesehen (s. Abb. 6).

IV. Abhängigkeit der Entstehung des Schwefelmolybdänblau vom Konzentrations-Verhältnis Schwefelsäure zu Molybdat bei der Hydrolyse und nachfolgendem Erhitzen des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau"

Versuchsansätze:

Die Darstellung des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau" erfolgt durch Auflösen verschiedener Mengen an Molybdän(VI)-oxyd (5; 6; 7; 10; 20 g) in konzentrierter Schwefelsäure (Gesamt-volumen 100 ml) und durch nachfolgende Reduktion mittels metallischen Molybdäns (150; 180; 210; 300; 600 mg) bei 80°C (Reduktionszeit 1/4 Stunde). Das entstandene "instabile Molybdänblau" hydrolysiert man durch Zugabe verschiedener Mengen dest. Wassers. Beim Erhitzen dieser Lösungen (1 Stunde bei 95°C) tritt im Falle bestimmter Konzentrations-Verhältnisse von Schwefelsäure zu Molybdat Schwefelmolybdänblau auf, dessen Identität durch Ätherlöslichkeit und Spektrum nachgewiesen wird.

Wie Abbildung 29 zeigt, decken sich die Konzentrations-Verhältnisse, bei denen sich das Schwefelmolybdänblau bildet, mit denen der im Abschnitt III (s. S. 39) beschriebenen Methode. Um die Ergebnisse der beiden Methoden vergleichen zu können, wird bei der Wiedergabe die Konzentration an Molybdän(VI)-oxyd auf die entsprechende Ammoniummolybdat-Konzentration sowie die vorliegende Menge an Säure in die Anzahl der ml 5-n Schwefelsäure in 100 ml Ansatz umgerechnet.

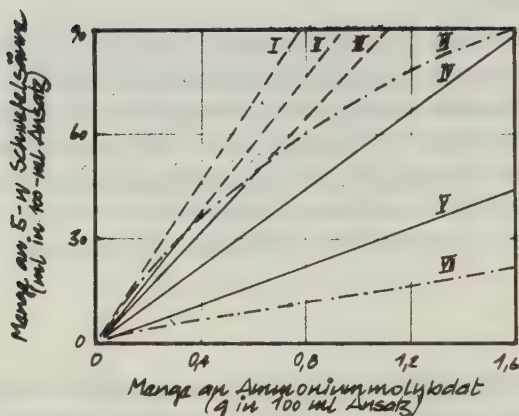


Abbildung 29:

Entstehung des Schwefelmolybdänblau in Abhängigkeit vom Konzentrations-Verhältnis Schwefelsäure zu Molybdat

- a) bei der Hydrolyse und nachfolgendem Erhitzen von Lösungen des "DENIGESSchen instabilen Molybdänblau"

Kurve I: Ausgangslösung 5 g MoO_3 in 100 ml konz. Schwefelsäure enthaltend, reduziert mit 150 mg metallischen Molybdäns;

Kurve II: 6 g MoO_3 , 180 mg Mo;

Kurve III: 7 g MoO_3 , 210 mg Mo;

Kurve IV: 10 g MoO_3 , 300 mg Mo;

Kurve V: 20 g MoO_3 , 600 mg Mo;

- b) zum Vergleich durch Reduktion schwefelsaurer Molybdat-Lösungen bei 95°C (Kurven VI und VII ^{+))}

—— Bildung von Schwefelmolybdänblau
 ---- Keine Bildung von Schwefelmolybdänblau
 -.-.- Grenzen des Entstehungsbereiches des Schwefelmolybdänblau gemäss Abschnitt III

⁺) Die Kurven VI und VII der Abbildung 29 sind mit den Kurven IIIa und IIIb der Abbildung 6 (s.S.13) identisch.

V. Umwandlung des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau" in das Schwefelmolybdänblau unter dem Einfluss von Alkohol

Die Darstellung des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau" erfolgt durch Reduktion einer Lösung von 5 g MoO_3 in konz. Schwefelsäure (Gesamtvolumen 100 ml) mittels 10 mg metallischen Molybdäns (1/4 Stunde bei 80°C).

Zu 10 ml dieser Lösung gibt man bei Zimmertemperatur 30 ml Alkohols; die entstehende Anlagerungsverbindung lagert sich durch Zugabe von 40 ml dest. Wassers in das Schwefelmolybdänblau um. Das Präparat kann durch Ausschütteln mit n-Butanol gewonnen werden; der Zusatz von Natriumchlorid begünstigt die Ausbeute.

Die Absorptionsspektren vor und nach der Zugabe des Alkohols zeigen die Existenz der Anlagerungsverbindung (s. Abb. 30).

Die oben angegebenen Mengenverhältnisse lassen die direkte Messung der Spektren zu; will man Schwefelmolybdänblau in grösseren Mengen darstellen, so geht man von höheren Konzentrationen an "instabilem Molybdänblau" aus.

VI. Darstellung des Schwefelmolybdänblau durch Reduktion einer schwefelsauren, gesättigten Molybdat-Lösung

30 g Natriummolybdat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) werden mit dest. Wasser versetzt, sodass das Gesamtvolumen 50 ml beträgt. Nach der Zugabe von 25 ml konz. Schwefelsäure und von 900 mg metallischen Molybdäns lässt man den Ansatz 1 Stunde bei 80 bis 90°C stehen. Nach dieser Reaktionszeit ist die gesamte Menge des Reduktionsmittels umgesetzt. Beim Abkühlen fällt ein grosser Teil des entstandenen Schwefelmolybdänblau kristallin aus und kann durch Abzentrifugieren gewonnen werden. Die Reinigung der abzentrifugierten Kristalle erfolgt durch Auflösen in Wasser, Ausschütteln dieser Lösung mit n-Butanol und Abdampfen des Butanols im Vakuum.

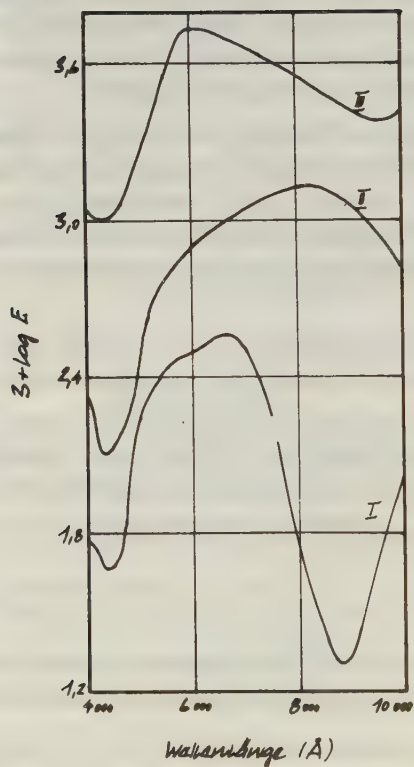


Abbildung 30:

Absorptionsspektrum ⁺) des "DENIGESschen instabilen Molybdänblau" vor (Kurve I) und nach (Kurve II) der Zugabe des Alkohols sowie Spektrum ⁺) des ätherlöslichen Schwefelmolybdänblau (Kurve III)

⁺) ZLSS-Spektralphotometer mit Monochromator M4 QII;
Kurve I und III: Schichtdicke 1,0 cm; Kurve II: 0,1 cm.
Spektrum des Schwefelmolybdänblau (Kurve III) in wässriger Lösung (50 mg in 100 ml Lösung).

Durch Erhöhung der Schwefelsäure-Konzentration kann die Menge der auskristallisierenden Verbindung vermehrt werden; man läuft jedoch Gefahr, dass man in den Bildungsbereich des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau" gelangt, das Schwefelmolybdänblau daher durch adsorbiertes "instabiles Molybdänblau" verunreinigt ist.

VII. Umwandlung des Schwefelmolybdänblau in das "DENIGÈSsche instabile Molybdänblau"

Man löst 0,4 g Schwefelmolybdänblau in 2 ml dest. Wassers und erhitzt nach Zugabe von 5 ml konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden. Nach dem Abkühlen lässt sich das entstandene "DENIGÈSsche instabile Molybdänblau" zum einen durch das Verschwinden der Farbe bei der Hydrolyse mit Wasser, zum anderen durch das Absorptionsspektrum identifizieren.

VIII. Zusammensetzung des Schwefelmolybdänblau

a) Nachweis des Zentralatoms:

Die wässrige Lösung des Schwefelmolybdänblau gibt mit Bariumchlorid-Lösung keinen Niederschlag: die Lichtdurchlässigkeit bleibt unverändert.

Nach der oxydativen Zerstörung des Farbkomplexes lässt sich das Sulfat-Ion auf dem üblichen Wege nachweisen.

b) Darstellung des Kaliumsalzes:

2 g der nach den Angaben des Abschnittes VI (s.S.43) abzentrifugierten Kristalle werden in etwa 40 ml Wasser gelöst und mit 60 ml n-Butanol ausgeschüttelt. Nach Abtrennung der wässrigen Phase versetzt man die butanolische Lösung mit so

viel einer 10%igen Natriumacetatlösung, bis die gesamte Menge des Schwefelmolybdänblau in die wässrige Phase übergegangen ist. Nach dem Eintragen der wässrigen Lösung in 15%ige Kalilauge fällt das Kaliumsalz sofort aus und kann nach dem Abzentrifugieren und Auswaschen mit Alkohol und Äther im Vakuum getrocknet werden.

Die Proben c-e wurden sowohl mit dem Kaliumsalz als auch mit der freien Säure durchgeführt.

c) Bestimmung des Sulfats:

Gravimetrisch als BaSO_4 aus der mit Wasserstoffperoxyd aufoxydierten Lösung.

d) Bestimmung des MoO_3 :

Durch Ausfällen von MoS_3 aus alkalischer, vorher aufoxydierter Lösung und Glühen zu MoO_3 .

e) Bestimmung des Reduktionsgrades:

Oxydimetrisch mit n/10 KMnO_4 -Lösung.

f) Ergebnisse zu c-e:

Analyse von	mg BaSO_4	mg MoO_3	ml n/10 KMnO_4 -Lösung	Molares Verhältniss $\text{SO}_4:\text{MoO}_3$	Anzahl der Mo^{5+} -Teilchen im Molekül
Präparat a 609,2 mg Kalium-Salz	86,8	494,7	11,45	1 : 9,24	2,99
Präparat b 481,4 mg freie Säure	79,4	435,0	10,03	1 : 8,88	2,98

g) Bestimmung des Verhältnisses NH_4^+ zu MoO_3 im Ammoniumsalz:

Darstellung des Ammoniumsalzes: analog der des Kaliumsalzes;

an Stelle von Natriumacetat wird Ammoniumacetat und statt Kalilauge 10%ige NH_4OH -Lösung verwendet.

Die Ermittlung des MoO_3 -Gehaltes erfolgt wie oben (d) beschrieben, die des NH_3 -Gehaltes durch azidimetrische Bestimmung des aus dem Ammoniumsalz mit Natronlauge freigesetzten Ammoniaks.

Ergebnisse:

Analyse von	mg NH_3	mg MoO_3	Molares Ver- hältnis $\text{NH}_3 : \text{MoO}_3$
Präparat a (271,1 mg)	15,00	234,0	4,878 : 9
Präparat b (184,7 mg)	9,84	156,2	4,795 : 9

h) Molekulargewicht:

Die Bestimmung erfolgt auf kryoskopischem Wege in Phenol. Gefrierpunktserniedrigung einer 3,032%igen Lösung der freien Säure: $0,165^\circ\text{C}$.

Auf Grund des niedrigen Wertes lässt sich das Molekulargewicht nur annähernd bestimmen; zusammen mit den im Abschnitt f) aufgeführten Ergebnissen wird jedoch die wiedergegebene Formel für das Schwefelmolybdänblau wahrscheinlich. Das Vorliegen eines dimeren Körpers (2 S auf 18 MoO_3) kann ausgeschlossen werden.

IX. Ausschluss der Existenz anderer Reduktions-
stufen beim Schwefelmolybdänblau

a) Versuch zur Darstellung eines Schwefelmolybdänblau mit
höherer Reduktionsstufe

1 ml einer 0,1%igen Zinn(II)-chlorid-Lösung lässt man 1 Stunde bei Zimmertemperatur auf 20 ml einer frisch bereiteten, 0,75%igen Schwefelmolybdänblau-Lösung einwirken.

Die spektralphotometrische Überprüfung des Ansatzes ergibt, dass sich diese Lösung im Vergleich zu dem Kontrollansatz, der anstelle des Reduktionsmittels Wasser erhält, nicht oder nur ganz unbedeutend verändert, dass also kein Schwefelmolybdänblau höherer Reduktionsstufe entsteht.

b) Versuch zur Darstellung eines Schwefelmolybdänblau mit
niederer Reduktionsstufe

Durch langsame Oxydation einer frisch bereiteten Schwefelmolybdänblau-Lösung versuchten wir, eine eventuell vorhandene niedere Reduktionsstufe zu erfassen. Zu diesem Zwecke leiteten wir in eine frisch bereitete 0,05-n schwefelsaure [†]) Lösung von Schwefelmolybdänblau Sauerstoff ein und bestimmten den Reduktionsgrad (oxydimetrisch mit n/100 KMnO_4 -Lösung) und die Farbtiefe (bei 7 000 Å) der Lösung.

Dabei zeigte es sich, dass der Reduktionsgrad prozentual schneller abnimmt als die Farbtiefe. In dieser Reaktionslösung lässt sich neben dem beschriebenen ätherlöslichen Schwefelmolybdänblau nur ätherunlösliches einfaches Molybdänblau nachweisen; andere Reduktionsstufen des Schwefelmolybdänblau entstehen nicht.

Abbildung 31 zeigt die Abnahme des Reduktionsgrades und der Farbtiefe einer Schwefelmolybdänblau-Lösung beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine 0,05-n schwefelsaure Lösung von Schwefelmolybdänblau (0,36%ig).

[†]) Entsprechende Ergebnisse werden bei anderen Aziditäten erhalten.

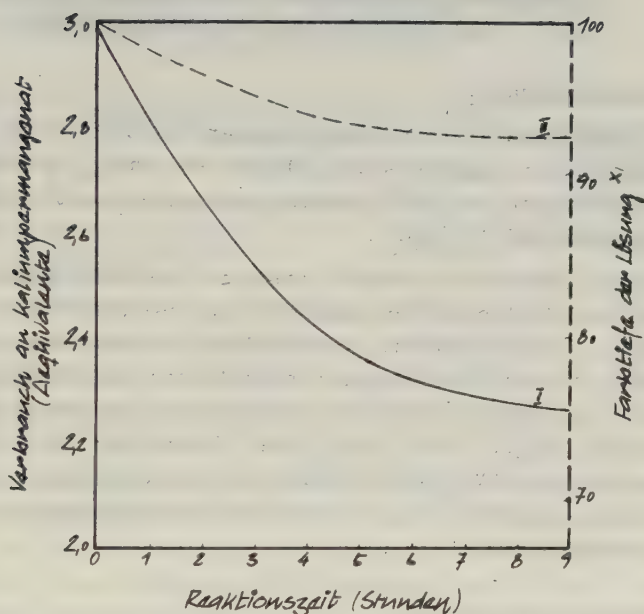


Abbildung 31:

Abnahme von Reduktionsgrad und Farbtiefe einer Schwefelmolybdänblau-Lösung beim Durchleiten von Sauerstoff

Kurve I: Abnahme des Reduktionsgrades;
Kurve II: Abnahme der Farbtiefe ^{*)}

^{*)} Farbtiefe der Lösung - vor dem Einleiten von Sauerstoff - ist gleich 100% gesetzt. Würde Schwefelmolybdänblau zerstört werden, ohne dass sich Molybdänblau bildet, so müssten bei einem Permanganat-Verbrauch von z.B. 2,4 Äquivalenten $\frac{4}{5}$ (= 80%) der ursprünglichen Farbtiefe messbar sein.

X. Abhängigkeit des Existenzbereiches des ätherun-
löslichen "DENIGESschen instabilen Molybdänblau"
von der Menge des Reduktionsmittels

a) Versuchsansatz:

9 g Molybdän(VI)-oxyd werden unter Erhitzen in 80 ml konzentrierter Schwefelsäure (96,38 Gew.-Proz.) gelöst; nach dem Abkühlen auf 20°C ergänzt man mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100 ml.

Dieser Ansatz ist schwach grünlich verfärbt; Ursache dafür ist das Vorliegen geringster Mengen reduzierten Molybdän(VI)-oxyds. Eine solche Molybdän(VI)-oxyd-Schwefelsäure entspricht also einem schwach reduzierten Versuchsansatz, wie sich an dem Auftreten der Blaufärbung beim Verdünnen mit Wasser zeigt. Eine Lösung unter Verwendung von absolut reinem Molybdän(VI)-oxyd bleibt auch beim Verdünnen mit Wasser farblos, sofern sie vor direkter Sonnenbestrahlung und Staub geschützt wird.

b) Reduktionsmittel:

metallisches Molybdän in verschiedenen Mengen (0 bzw. 25 bzw. 75 mg in 100 ml Ansatz).

c) Durchführung:

Nach Zugabe des Molybdäns wird der Versuchsansatz 1/4 Stunde auf etwa 80°C erwärmt und die Farbe nach Auflösung des Metalles und Abkühlen auf 20°C festgestellt. Die weiteren Farbbeobachtungen erfolgen nach dem Verdünnen mit verschiedenen Mengen dest. Wassers und nach Abkühlen der Lösung auf 20°C.

d) Versuchsergebnisse:

Aus Tabelle 2 wird ersichtlich, dass sich der Existenzbereich des "instabilen Molybdänblau" mit zunehmender Reduktionsmittel-Menge vergrößert. Der obere Bereich liegt bei

Tabelle 2:

Existenzbereich des "DENIGESschen instabilen Molybdänblau" in Abhängigkeit von der Menge des Reduktionsmittels

Zum 100-ml Ansatz zugefügte Menge dest. Wassers(ml)	Farbe des Versuchsansatzes bei Verwendung von			Schwefelsäure-Konzentration (Gew.-Proz.)
	0 mg	25 mg	75 mg	
	metallischem Molybdän			
0	sehr schwach grünlich	blau	tiefblau	91,8
80	tiefblau	schwarzblau	schwarzblau	64,5
280	schwachblau	tiefblau	schwarzblau	37,0
300	farblos	tiefblau	schwarzblau	35,5
380	farblos	blaugrün	tiefblaugrün	30,5

Zugabe von 25 oder 75 mg Molybdän bereits oberhalb 91,8 % Schwefelsäure, die untere Grenze sehr schwach reduzierter Lösungen (Eigenreduktion, keine Zugabe von Molybdän) bei etwa 37% Schwefelsäure, bei Verwendung von 25 bzw. 75 mg Molybdän wesentlich tiefer. Das völlige Verschwinden der blauen Farbe lässt sich hier nicht mehr genau feststellen, da die Lösung durch die Zerfallsprodukte olivgrün bis braungrün gefärbt ist.

XI. Abhängigkeit des Existenzbereiches des ätherunlöslichen "DENIGESschen instabilen Molybdänblau" von der Molybdän(VI)-oxyd-Konzentration

a) Versuchsansatz:

Man löst verschiedene Mengen an Molybdän(VI)-oxyd (1,25 bzw. 2,50 bzw. 5 bzw. 10 g) in konzentrierter Schwefelsäure, wie in Abschnitt X (s.S.50) beschrieben, und ermittelt die Farben dieser Lösungen beim Verdünnen mit Wasser. Es erfolgt keine Zugabe von Reduktionsmittel, da die Lösung

bereits geringe Mengen niederer Molybdän-Reduktionsstufen enthält. Bei dieser schwachen Reduktion sind die nach dem Verdünnen mit Wasser auftretenden Farbtiefen exakter zu bestimmen; eine Störung der Farberkennung durch niederwertige Molybdänteilchen ist ausgeschaltet.

b) Versuchsergebnis:

Abbildung 32 gibt den Einfluss der Molybdän(VI)-oxyd-Konzentration auf den Existenzbereich des "instabilen Molybdänblau" wieder.

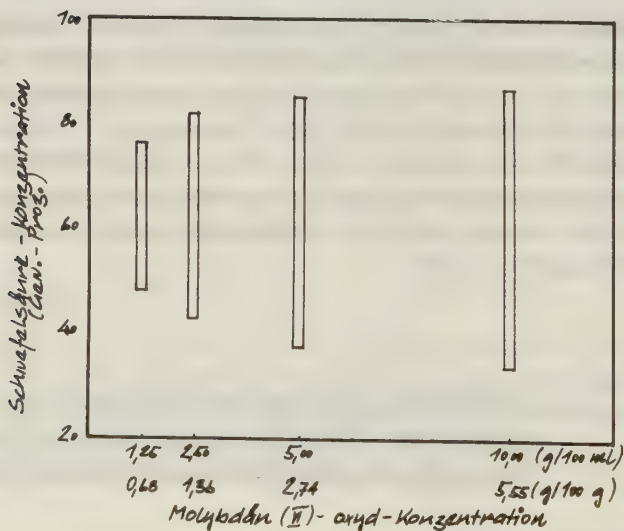


Abbildung 32:

Verbreiterung des Existenzbereiches des "äther-unlöslichen instabilen Molybdänblau" bei zunehmender Molybdän(VI)-oxyd-Konzentration

XII. Einfluss der Temperatur auf die Beständigkeit des "DENIGESschen instabilen Molybdänblau"

a) Versuchsansatz:

8 g Molybdän(VI)-oxyd werden in 80 ml konzentrierter Schwefelsäure unter Erhitzen gelöst; nach dem Abkühlen füllt man mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100 ml auf.

Zu je 10 ml dieses Ansatzes gibt man 3 bzw. 5 bzw. 20 ml dest. Wassers und bringt die einzelnen Lösungen auf verschiedene Temperaturen. Die Messung der Farbtiefen erfolgt photometrisch.

b) Versuchsergebnis:

Tabelle 3 gibt die Farbtiefen verschiedener Lösungen des instabilen Molybdänblau bei unterschiedlichen Temperaturen wieder.

Tabelle 3:

Zunahme der Dissoziation des "DENIGESschen instabilen Molybdänblau" beim Erwärmen (wiedergegeben durch die bei den verschiedenen Temperaturen gemessenen Farbtiefen)

Zu 10-ml-Ansatz zugefügte Menge dest. Wassers(ml)	Farbtiefen der Lösungen bei den verschiedenen Temperaturen (Absorptions-Prozente)				
	20°C	37°C	70°C	95°C	über 100°C *)
3	86	74	46	26	nicht mehr blau
5	100	100	99	77	
20	79	69	46	26	

Analoges Verhalten zeigen Versuchsansätze mit niederen oder höheren Molybdän(VI)-oxyd-Konzentrationen, mit verschieden hohen Wasserzusätzen sowie solche mit Zugabe von Molybdän als Reduktionsmittel.

*) beim Erhitzen über der freien Bunsenbrennerflamme.

XIII. Absorptionsspektrum des "DENIGESschen instabilen Molybdänblau"

Das in Abbildung 33 ersichtliche Absorptionsspektrum für das "instabile Molybdänblau" entspricht dem einer Lösung, die 5 g Molybdän(VI)-oxyd in konzentrierter Schwefelsäure (Gesamt-
volumen 100 ml bei 20°C) enthält und zu der 100 ml dest. Wassers gegeben worden sind (Eigenreduktion, siehe Abschnitt X, s.S.50).

Die spektralphotometrische Messung erfolgt bei 20°C mittels ZEISS-Spektralphotometer mit Monochromator M4 QII, Schicht-
dicke 0,1 cm.

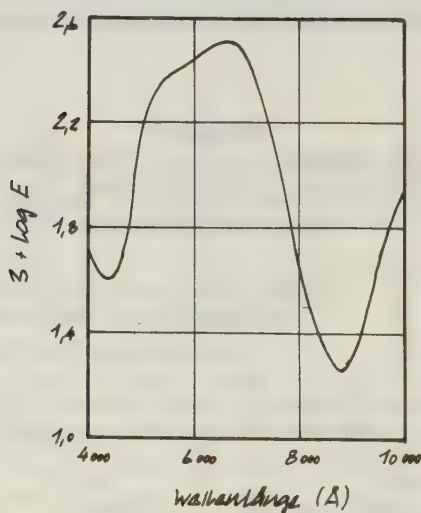


Abbildung 33:

Absorptionsspektrum des ätherunlöslichen
"DENIGESschen instabilen Molybdänblau"

Im Wesentlichen gleich sind die Spektren anderer Versuchsansätze (wechselnde Molybdän(VI)-oxyd-Konzentrationen, verschiedene Mengen an Reduktionsmittel und an zugefügtem Wasser); bei Vorliegen von grösseren Mengen reduzierter Molybdän(VI)-oxyd-Teilchen beeinflussen diese Reduktionsstufen das Spektrum in der Weise, dass das Minimum von $4\,400\text{ \AA}$ etwas verschoben wird und zwar in den Bereich längerer Wellen. Das Maximum von $6\,600\text{ \AA}$ bleibt jedoch stets erhalten.

XIV. Zusammenfassung

Die bei der Reduktion einer schwefelsauren Molybdat-Lösung entstehenden blaugefärbten Verbindungen können sehr verschiedener Zusammensetzung sein.

Die Reduktionsprodukte lassen sich einteilen:

- a) in einfache, ätherunlösliche Molybdänblau-Verbindungen, die nur aus den Elementen Molybdän, Sauerstoff und Wasserstoff bestehen;
- b) in einen ätherlöslichen Molybdänblau-Komplex, der ausser den Bestandteilen des einfachen Molybdänblau noch ein weiteres Element, nämlich Schwefel, enthält;
- c) in das ätherunlösliche "DENIGÈSsche instabile Molybdänblau".

Auf die Bildung des einfachen Molybdänblau, das in vielen Verbindungstypen verschiedener Zusammensetzung vorkommt, üben das Verhältnis von Molybdat zu Säure, die Temperatur, die Natur des Reduktionsmittels und die Reduktionsmittelmenge einen Einfluss aus. Die Erhöhung der Molybdat-Konzentration bewirkt - in dem Aziditätsbereich, in welchem sich zu Molybdänblau reduzierbare Polymolybationen bilden - eine Vermehrung des entstehenden Molybdänblau. Eine Steigerung der Molybdänblau-Bildung erreicht man ferner durch Erhöhung der Temperatur, der Reduktionsmittelmenge oder durch Verwendung eines stärkeren Reduktionsmittels.

Für die Darstellung des Schwefelmolybdänblau können verschiedene Wege aufgezeigt werden:

- a) Reduktion einer schwefelsauren Molybdat-Lösung niedriger Konzentration an Molybdat und an Schwefelsäure;
- b) Hydrolyse des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau" und nachfolgendes Erhitzen;
- c) Umwandlung des "DENIGÈSschen instabilen Molybdänblau" unter dem Einfluss von Alkohol;
- d) Reduktion einer schwefelsauren, gesättigten Molybdat-Lösung.

Dem ätherlöslichen Schwefelmolybdänblau, das nur in einer einzigen Reduktionsstufe existiert, kommt auf Grund der kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmung und der Bestimmung des Sulfats, Molybdats und des Reduktionsgrades die Formel $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{MoO}_3 \cdot 3 \text{MoC}_2\text{OH}$ zu.

Der Existenzbereich des "DENIGESschen instabilen Molybdänblau" wird durch das Konzentrationsverhältnis Molybdat zu Schwefelsäure und durch die Stärke des Reduktionsmittels (bzw. durch die Reduktionsmittelmenge) sowie durch die Temperatur beeinflusst. Erhöhung der Molybdat-Konzentration bedeutet Vergrösserung des Bildungsbereiches ; je grösser die Anzahl der reduzierten Mo^{6+} -Teilchen, um so breiter der Entstehungsbereich. Die Verbindung wird durch Erhitzen sowie durch Verdünnen mit Wasser in ihre Komponenten zerlegt.

Die Überführung der verschiedenen Molybdänblau-Verbindungen ineinander wird gezeigt.

Literaturverzeichnis

- 1) AUGER, V., C.R.hebd.Séances Acad.Sci.
202, 1180 (1936)
- 2) AUGER, V. et C.R.hebd.Séances Acad.Sci.
IVANOFF, N., 209, 216 (1939)
- 3) BAILHACHE, G., C.R.hebd.Séances Acad.Sci.
133, 1210 (1901)
- 4) BAMANN, E.,
SCHRIEVER, K.,
FREYTAG, A. u.
TOUSSAINT, R., Liebigs Ann.Chem.605, 65 (1957)
- 5) BERZELIUS, J.J., Pogg.Ann.6, 387 (1826)
- 6) BUCHHOLZ, Ch.F., Gehlen J. 4, 626 (1805)
- 7) DENIGÈS, G., C.R.hebd.Séances Acad.Sci.
185, 777 (1927); siehe auch
Mikrochemie, Pregl-Festschrift
1929, S.27
- 8) FRESENIUS, W. u.
JANDER, G., Handbuch der analytischen Chemie,
Band V a B, bearbeitet von R.KLE-
MENT, Berlin 1953, S.82
- 9) GLEMSER, O. u.
LUTZ, G., Z.anorg.allg.Chem. 264, 17 (1951)
- 10) GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Berlin 1935,
System-Nr.53, S.135 und S.140
- 11) GUICHARD, M., C.R.hebd.Séances Acad.Sci.
131, 389 (1900)
- 12) JANDER, G. u.
JAHR, K.F., Kolloid-Beih. 41, 1 und 297
(1934/35)
- 13) JUNIUS, A., Z.anorg.allg.Chem.46, 446 (1905)
- 14) KLASON, P., Ber.dtsch.chem.Ges.34, 158 (1901)
- 15) MALOWAN, S.L., Z.analyt.Chem.84, 209 (1931)
- 16) MARCHETTI, G., Z.anorg.allg.Chem.19, 391 (1899)
- 17) MUTHMANN, W., Liebigs Ann.Chem.238, 126 (1887)
- 18) RAMMELSBERG, G., Pogg.Ann.127, 290 (1866).

L e b e n s l a u f

Am 12.Dezember 1931 wurde ich in Königsberg/
Ostpreussen als Sohn des Apothekers Werner
TOUSSAINT und seiner Ehefrau Hildegard, geb.
HABEKOST, geboren.

Die Volksschule besuchte ich in Königsberg,
die Oberschule in Königsberg, Deggendorf und zu-
letzt in Bremen, wo ich im März 1951 das Abitur
machte.

Die zweijährige Praktikantenzeit absolvierte
ich in der Alten-Apotheke in Bremen-Hemelingen.

Im Anschluss an das pharmazeutische Vorexamen
nahm ich das Pharmazie-Studium mit Beginn des
Sommer-Semesters 1953 an der Universität München
auf.

Nach dem Staatsexamen im Mai 1956 begann ich
mit der vorliegenden Dissertation unter Leitung
von Herrn Professor Dr.Eugen BAMANN am Institut
für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Univer-
sität München.

